

JOHANNA FERNÁNDEZ LÓPEZ

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE UM REATOR
INDUSTRIAL USADO NA PRÉ-REFORMA
CATALÍTICA DE NAFTA**

Dissertação apresentada ao programa
PIPE de Pós-Graduação em Engenharia
da Universidade Federal do Paraná como
parte dos requisitos necessários para
obtenção do título de Mestre em
Engenharia.

Área de Concentração: Processos Químicos

Orientador: Regina Maria Matos Jorge

Curitiba

2005

AGRADECIMENTOS

À Professora Regina Maria Matos Jorge, pela sua orientação e diversas discussões sobre o trabalho.

Ao Professor Luiz Mario Matos Jorge da Universidade Estadual de Maringá, pelas contribuições para a conclusão deste trabalho.

À PERÓXIDOS DO BRASIL LTDA pelo fornecimento dos dados industriais indispensáveis para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Eng^o Cesar Müller pelas valiosas discussões sobre o processo de pré-reforma catalítica de nafta.

Ao PRH-24 – Programa Interdisciplinar em Engenharia do Petróleo e Gás Natural do Paraná. À ANP – Agencia Nacional do Petróleo pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

LISTA DE SIMBOLOS	III
LISTA DE FIGURAS.....	V
LISTA DE TABELAS.....	VII
RESUMO.....	VIII
ABSTRACT	IX
1. INTRODUÇÃO	1
1.2. Organização do trabalho.....	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. Introdução	5
2.2. Descrição do processo de pré-reforma adiabática a vapor	5
2.3. Catalisadores para o processo de pré-reforma	8
2.4. Mecanismo da reação de reforma a vapor	9
2.5. Modelos matemáticos para a reforma catalítica	10
2.6. Cinética das reações de reforma a vapor	12
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
3.1. Introdução	27
3.2. Unidade industrial de pré-reforma de nafta	27
3.3. Catalisador	31
3.4. Determinação dos perfis de temperatura industriais.....	32

3.5. Cinética das reações.....	34
3.6. Modelagem matemática do reator industrial de pré-reforma	36
3.7. Análise de sensibilidade	41
3.7.1. Planejamento de experimentos	42
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
4.1. Introdução.....	46
4.2. Resultados experimentais	46
4.3. Resultados da Modelagem.....	49
4.3.1. Resultados da simulação para a composição do produto do pré-reformador	53
4.3.2. Análise da influência das variáveis operacionais sobre a produção de metano	55
4.3.3. Análise da influência das variáveis operacionais sobre a produção de hidrogênio.....	62
4.3.4. Análise conjunta da influência das variáveis operacionais sobre a produção de metano e hidrogênio.....	67
4.3.5. Análise da influência das variáveis operacionais sobre a seletividade.....	68
5. CONCLUSÕES.....	69
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71

LISTA DE SIMBOLOS

a_1, a_2, a_3	Fatores de ajuste para as reações de Reforma, Metanação e Shift, respectivamente (adimensional)
C_{pi}	Capacidade calorífica do componente i (kJ/kmol.K)
E_i	Energia do componente i (kJ/kmol)
E_1, E_2, E_3	Energias de ativação aparente para as reações de Reforma, Metanação e Shift, respectivamente (kJ/kmol)
F_i	Vazão molar de i (kmol/h)
F_{io}	Vazão molar de i na entrada do reator (kmol/h)
GLP	Gás liquido de petróleo
H_i	Entalpia da espécie i (kJ/kmol)
H_{io}	Entalpia da espécie i na entrada do reator (kJ/kmol)
$H_i^0(T_R)$	Entalpia de formação da espécie i à temperatura de referência T_R (kJ/kmol)
ΔH_{Rj}	Entalpia da reação j (kJ/kmol)
K_2	Constante de equilíbrio para a reação de Metanação (bar^2)
K_3	Constante de equilíbrio para a reação Shift (adimensional)
k_1^0	Fator pré-exponencial da reação de Reforma ($\text{kmol/kg.bar}^{0,35}.\text{h}$)
k_2^0, k_3^0	Fatores pré-exponenciais das reações de Metanação e Shift ($\text{kmol/kg.bar}^{0,5}.\text{h}$)
L	comprimento do reator (m)
P	Pressão total do sistema (bar)
p_i	Pressão parcial da espécie i (bar)
PV_i	Pressão por volume específico (kJ/kmol)
R	Constante dos gases ideais (8,314 kJ/kmol.K)
r_j	Velocidade da reação j ($\text{kmol/kg catalisador.h}$)

T	Temperatura (K)
U_i	Energia interna (kJ/kmol)
W	Massa de catalisador (kg)
\dot{W}	Trabalho realizado pelo sistema sobre suas vizinhanças (kJ/h)
$\dot{W}_{\text{escoamento}}$	Trabalho de escoamento (kJ/h)
\dot{W}_{eixo}	Trabalho do eixo (kJ/h)

LETRAS GREGAS

γ_{ji}	Coeficientes estequiométricos do componente i na reação j para reações múltiplas
ν_i	Coeficientes estequiométricos do componente i para uma única reação

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Fluxograma de um processo típico para produção de gás de síntese que utiliza o pré-reformador adiabático	7
Figura 2.2. Catalisador de reforma com superfície otimizada	9
Figura 2.3. Mecanismo da reforma a vapor de hidrocarbonetos pesados.....	10
Figura 3.1. Reator industrial para pré-reforma de nafta.	28
Figura 3.2. Janela da folha de processo industrial. Fonte: Peróxidos do Brasil Ltda.....	30
Figura 3.3. Foto do catalisador comercial CRG-F fresco.....	31
Figura 3.4. Janela da folha do processo industrial.....	34
Figura 3.5. Planejamento de experimentos.....	42
Figura 4.1. Perfis de temperatura para a campanha 05/99-10/02 do pré-reformador	47
Figura 4.2. Perfil de temperatura simulado e industrial no pré-reformador adiabático para o 1º mês de operação.....	51
Figura 4.3. Perfil de temperatura simulado e industrial no pré-reformador adiabático para o 8º mês de operação.....	51
Figura 4.4. Perfil de temperatura simulado e industrial no pré-reformador adiabático para o 19º mês de operação.	52
Figura 4.5. Perfil de temperatura simulado e industrial no pré-reformador adiabático para 27 ° mês de operação.....	52
Figura 4.6. Perfil de temperatura simulado e industrial no pré-reformador adiabático para 40 ° mês de operação.....	53
Figura 4.7. Perfis das vazões molares no pré-reformador industrial para o 1º mês de operação	55
Figura 4.8. Gráfico Pareto dos efeitos para a vazão molar de metano	57
Figura 4.9. Gráfico Normal de probabilidade dos efeitos padronizados para o metano	58
Figura 4.10. Efeitos principais para a vazão molar de metano.....	59
Figura 4.11. Produção de metano em função da razão molar e da temperatura.....	60

Figura 4.12. Perfil de temperatura axial simulado para as condições que maximizam a produção de metano	61
Figura 4.13. Perfis das vazões molares calculadas para as condições que maximizam a produção de metano	62
Figura 4.14. Gráfico Normal para a vazão molar de hidrogênio no produto	63
Figura 4.15. Gráfico das interações para a vazão molar de hidrogênio no produto	64
Figura 4.16. Produção de hidrogênio em função da razão molar e da temperatura	65
Figura 4.17. Perfil de temperatura axial simulado para as condições operacionais que maximizam a produção de hidrogênio	66
Figura 4.18. Perfis das vazões molares calculadas para as condições que maximizam a produção de hidrogenio	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Condições de operação típicas para o processo de pré-reforma	7
Tabela 2.2. Modelos cinéticos para a reforma de hidrocarbonetos pesados.....	14
Tabela 2.3. Modelos cinéticos para a reforma de metano	20
Tabela 3.1. Características do reator industrial	28
Tabela 3.2. Condições de operação do pré-reformador.....	29
Tabela 3.3. Características da nafta de processo	30
Tabela 3.4. Composição do catalisador CRG.....	31
Tabela 3.5. Propriedades físicas do catalisador CRG	32
Tabela 3.6. Distribuição axial dos termopares no leito catalítico.....	33
Tabela 3.7. Parâmetros das expressões cinéticas para pré-reforma de nafta.....	36
Tabela 3.8. Plano de ensaios para estudo da influencia das condições de operação no processo de pré-reforma	44
Tabela 4.1. Condições de operação para a campanha (05/99-10/02) do pré-reformador.....	47
Tabela 4.2. Composição do efluente do reator industrial e simulado.....	54
Tabela 4.3. Composição de saída do gás de processo	54
Tabela 4.4. Níveis das variáveis manipuladas	56
Tabela 4.5. Resultados obtidos para as vazões molares dos componentes do produto	56
Tabela 4.6. Níveis das variáveis manipuladas que maximizam a produção de metano	60
Tabela 4.7. Níveis das variáveis manipuladas para obter alta produção de hidrogênio	65
Tabela 4.8. Seletividade em função das variáveis manipuladas.....	68

RESUMO

A pré-reforma adiabática de nafta é um processo catalítico que implica em benefícios econômicos e operacionais, sendo que a modelagem do processo de pré-reforma é uma importante ferramenta a ser utilizada na otimização das condições operacionais e para fins de projeto.

O processo de pré-reforma adiabática de nafta com o catalisador comercial CRG, cuja fase ativa é níquel suportado em alumina, foi estudado num reator industrial de leito fixo. As medidas de temperatura são fornecidas por trinta e dois termopares instalados axialmente no leito do reator. As temperaturas e pressões de entrada e de saída do pré-reformador foram obtidas diretamente dos registros de processo da Unidade Industrial. O reator operou num intervalo típico de temperatura que varia de 440 a 480°C com pressão total variando de 15 a 20 bar e razão molar na alimentação $H_2O/átomo-C$ igual a 3, durante uma campanha de 42 meses.

Foi desenvolvido um modelo matemático pseudo-homogêneo, unidimensional, em regime permanente. Neste modelo foram incluídas as expressões cinéticas das reações de Reforma, Metanação e Shift. Foram obtidos os perfis de temperatura mediante simulação e os perfis industriais para vários períodos de operação do reator. Os perfis de temperatura simulados representaram a tendência dos dados industriais. A composição do efluente do reator obtida pela simulação do primeiro mês de operação, apresentou uma boa estimativa das vazões molares de n-heptano, vapor, dióxido de carbono e metano presentes no produto, quando comparadas aos dados industriais.

A sensibilidade do modelo às variáveis operacionais foi avaliada mediante um planejamento fatorial de experimentos. As variáveis operacionais investigadas foram: temperatura de entrada no reator, pressão e razão molar na alimentação. Nesta análise, a temperatura e a razão molar entre os reagentes foram as variáveis que exercem maior influência sobre a produção de metano e hidrogênio.

ABSTRACT

The adiabatic prereforming of naphtha is a catalytic process that implicates both economical and operational benefits. The modeling of this process is an important tool to be used for optimizing the operational conditions and for project purposes.

The process of adiabatic prereforming of naphtha with the commercial catalyst CRG, a nickel catalyst supported by alumina, it was studied in an industrial reactor of fixed bed. The temperatures were measured by thirty-two thermocouples placed in an axial thermowell in the bed of the reactor. The temperatures and pressures in the entrance and exit of the prereformer were obtained directly from the data already recorded and existing in the Industrial Unit. The reactor operated during 42 months in the temperature range 440°C-480°C, with total pressure varying from 15 to 20 bar and steam-to-carbon ratio at the inlet equals to 3.

A pseudo-homogeneous mathematical model, one-dimensional, in steady state was developed. In this model, the kinetic expressions of the Reforming, Methanation and Shift reactions were included. Measured and calculated temperature profiles were obtained for several periods of operation of the reactor. The simulated temperature profiles represented the tendency of the industrial data. A comparison between the calculated and measured values showed that the model formulated makes good predictions of the process gas temperature and molar flow rates at the prereformer exit.

The sensitivity of the model to the operational variables was evaluated by a factorial experiment planning. The analyzed operational variables were: inlet temperature, inlet pressure and steam-to-carbon ratio at inlet. In this analyze, the temperature and the steam/C ratio were the most important variables affecting the production of methane and hydrogen.

1. INTRODUÇÃO

Os processos de transformação catalítica de hidrocarbonetos são de grande importância na indústria petroquímica e refinarias, como por exemplo, a reforma catalítica de nafta para obter gás de síntese (REN *et al.*, 2002). A reforma catalítica a vapor é responsável pela maior parte do gás de síntese produzido mundialmente, segundo ROSTRUP-NIELSEN (1984, *apud* GIORDANO, 1991), 80% da produção global parte da reforma a vapor de hidrocarbonetos.

A reforma a vapor de hidrocarbonetos é uma das mais importantes rotas para produzir hidrogênio e gás de síntese a nível industrial (FERREIRA *et al.*, 1992; ROSTRUP-NIELSEN e ROSTRUP-NIELSEN, 2002). Este processo endotérmico é realizado em reformadores adiabáticos ou, mais comumente, em reatores tubulares com aquecimento externo. O processo de reforma consiste basicamente na conversão catalítica de hidrocarbonetos e vapor a misturas de hidrogênio e óxidos de carbono. Os hidrocarbonetos usados para a produção de H_2 podem variar de metano a nafta.

As unidades de reforma catalítica de hidrocarbonetos são fornecedoras de hidrogênio adicional em refinarias. Estas complementam as necessidades dos processos de hidrocrackeamento e hidrotratamento. A demanda adicional de hidrogênio também é fornecida pelos processos de oxidação parcial ou reforma autotérmica dos hidrocarbonetos (AITANI, 1995). Na reforma autotérmica são combinadas a oxidação parcial e a reforma a vapor.

O gás de síntese, uma mistura de CO e H_2 , é usado principalmente na produção de amônia e metanol, mas também pode ser usado na produção de fosgênio, policarbonatos, ácido fórmico e ácido acético (BALTHASAR e HAMBLETON, 1980; ROSTRUP-NIELSEN, 1993; JORGE, 2000). Oitenta por cento do custo de produção dessas substâncias é determinado pelo custo de geração do gás de síntese (GROOTE e FROMENT, 1996), portanto um melhor entendimento dos limites do processo, bem como o

desenvolvimento de novos equipamentos e de novas formas de operação para reduzir os custos dos investimentos permitirão uma operação mais vantajosa.

Recentemente, as restrições do meio ambiente tais como a exigência de combustíveis mais limpos e o incremento no processamento de hidrocarbonetos pesados, têm conduzido a um aumento substancial no consumo de hidrogênio nas refinarias para hidrodessulfuração, síntese de aromáticos e saturação de oleofinas (AITANI, 1995), além de seu amplo uso como matéria prima nas indústrias químicas e petroquímicas (PENA *et al.*, 1996; FURIMSKY, 1998). Além disto, o hidrogênio é considerado como sendo uma fonte de energia do futuro, já que este oferece muitas vantagens econômicas e ambientais quando comparado com outros combustíveis (ROSEN, 1991; JAMAL e WYSZYNSKI, 1994).

Nas ultimas décadas, a pré-reforma adiabática, que opera em baixas temperaturas, tem sido integrada ao processo de produção de gás de síntese. A inclusão desta etapa prévia e complementar à reforma catalítica, se deve principalmente ao alto potencial de formação de carbono dos hidrocarbonetos pesados no processo de reforma. A formação de coque pode afetar a atividade do catalisador no reformador. A coqueificação é devida às reações de craqueamento térmico que ocorrem nos pré-aquecedores superaquecidos, localizados na entrada dos reformadores, ou mesmo no processo de reforma onde os hidrocarbonetos são submetidos a altas temperaturas, geralmente superiores a 650°C. Atualmente, a pré-reforma é amplamente usada na indústria dos processos químicos, como por exemplo, para a produção de hidrogênio nas refinarias, em plantas para síntese de metanol e amônia e em plantas que produzem CO e misturas de CO/H₂ para a síntese de várias substâncias químicas (ROSTRUP-NIELSEN, 1993).

A instalação do pré-reformador resulta numa alternativa vantajosa, que permite o melhoramento da operação da planta e da economia do processo, porquanto requer um baixo consumo de energia e investimento. Além de reduzir a sensibilidade do reformador às variações na composição da alimentação (CHRISTENSEN, 1996).

A pré-reforma é uma tecnologia que oferece maior flexibilidade para processar uma ampla gama de hidrocarbonetos. Assim, a alimentação do reator pode variar desde gás natural até hidrocarbonetos pesados, tais a como a nafta, querosene ou diesel. Esta característica pode ser vantajosa, uma vez que a crescente demanda de hidrogênio pode ser mais facilmente suprida ao se incrementar as alternativas para processamento dos hidrocarbonetos (ROSTRUP-NIELSEN, 1993; CHRISTENSEN, 1996).

A pré-reforma catalítica é também uma opção a se considerar quando a produção de gás de síntese ou hidrogênio é realizada a partir de alimentações com gás natural, que contém hidrocarbonetos pesados além de metano, já que este processo diminui substancialmente o potencial de formação de carbono nos subseqüentes passos catalíticos (CHRISTENSEN, 1996; ROSTRUP-NIELSEN, 1997).

O objetivo do presente trabalho concentra-se na modelagem em regime permanente de um pré-reformador industrial adiabático de leito fixo que processa nafta e utiliza o catalisador comercial CRG com 77% de NiO. Para tanto, foi usado um modelo matemático pseudo-homogêneo, no qual o escoamento é tratado como sendo uniforme, do tipo *plug-flow*, que só considera gradientes de temperatura e concentração na direção axial. As medidas de temperatura do leito catalítico são fornecidas por trinta termopares instalados axialmente no pré-reformador.

1.2. Organização do trabalho

O Capítulo 1 apresenta uma introdução ao processo de reforma, assim como a aplicabilidade do gás de síntese e hidrogênio. Sendo estes os produtos principais do processo de reforma.

O Capítulo 2 apresenta a revisão bibliográfica referente ao processo de pré-reforma, catalisadores, mecanismo das reações de Reforma e à cinética da reforma a vapor de metano e hidrocarbonetos pesados tais como a nafta, assim como os tipos de modelos matemáticos existentes na literatura. Também são discutidos os modelos cinéticos propostos para o processo de reforma a vapor e mostram-se diversas abordagens existentes na literatura para a modelagem deste processo.

No Capítulo 3 é feita uma descrição do equipamento industrial de pré-reforma de nafta empregado no presente trabalho, apresentando-se as características do catalisador comercial utilizado no pré-reformador. Também é feita a descrição da metodologia de obtenção de dados experimentais como, por exemplo, os perfis de temperatura no leito catalítico. Também é descrito o modelo desenvolvido para a modelagem do reator de pré-reforma. Nesta modelagem são incluídas as expressões cinéticas para as reações de Reforma, Metanação e Shift, que ocorrem no pré-reformador industrial.

No Capítulo 4, são mostrados os perfis de temperatura obtidos industrialmente juntamente com as condições operacionais para uma campanha do pré-reformador. São apresentados e discutidos os perfis obtidos pela simulação para alguns meses da campanha, comparando-os com os respectivos perfis industriais. É analisada a sensibilidade do modelo frente às condições de operação.

No Capítulo 5 são apresentadas as conclusões do presente trabalho.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Introdução

Este capítulo apresenta uma descrição do processo de pré-reforma a vapor, dos tipos de catalisadores usados neste processo e do mecanismo da reação de Reforma a vapor. São apresentados os modelos matemáticos existentes na literatura e também uma revisão bibliográfica referente à cinética da reforma a vapor de metano e hidrocarbonetos pesados tais como a nafta. Discutem-se, ainda, os modelos cinéticos propostos para o processo de reforma a vapor e diversas abordagens existentes na literatura para a modelagem deste processo.

2.2. Descrição do processo de pré-reforma adiabática a vapor

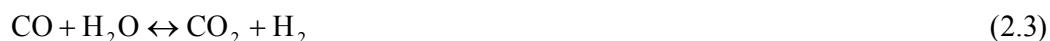
A pré-reforma adiabática é um processo bem estabelecido na produção moderna de gás de síntese e hidrogênio e implica em benefícios operacionais e econômicos. Por meio da pré-reforma a vapor adiabática, os hidrocarbonetos pesados são convertidos a metano, hidrogênio e óxidos de carbono a baixas temperaturas em intervalos que variam de 350-550°C, pressão de 15 a 35 bar e razão molar de H_2O /átomo C na alimentação de 1 a 5. O produto gasoso, rico em metano, pode ser reaquecido a temperaturas iguais ou superiores a 650°C sem risco de craqueamento térmico. Desta forma, é possível reduzir substancialmente a taxa de calor requerido pela fornalha do reformador localizada corrente abaixo do pré-reformador e consequentemente, os custos de energia (CHRISTENSEN, 1996; ROSTRUP-NIELSEN, 1993; ROSTRUP-NIELSEN e ROSTRUP-NIELSEN, 2002).

Os hidrocarbonetos são previamente desulfurizados para evitar a desativação do catalisador do pré-reformador. O tipo de processo de desulfurização depende do hidrocarboneto e dos componentes de enxofre presentes na alimentação.

A alimentação já desulfurizada é misturada com vapor do processo e enviada ao pré-reformador onde é conduzida através do leito catalítico. Ali todos os hidrocarbonetos pesados são completamente convertidos, de acordo com a seguinte reação:



Seguida quase imediatamente pelo equilíbrio das reações de Metanação e Shift,



A reação de Reforma pode ser considerada irreversível para todos os hidrocarbonetos pesados com $n > 1$. O balanço de energia para o processo completo pode ser exotérmico para alimentações compostas por hidrocarbonetos pesados, como nafta, ou endotérmicos para hidrocarbonetos leves.

O processo de pré-reforma foi desenvolvido e patenteado pela BASF e LURGI nos anos de 1960 para a reforma de nafta e outros hidrocarbonetos pesados, com a finalidade de produzir gás de síntese ou gás natural sintético (SNG). Atualmente, o processo é usado principalmente para melhorar o desempenho dos reformadores a vapor ou autotérmicos que se encontram após o pré-reformador. A combinação da pré-reforma e reforma a vapor é conhecida como processo BASF/LURGI-RECATRO (ROSTRUP-NIELSEN, 1977).

O pré-reformador é um reator adiabático de leito fixo simples, que utiliza um catalisador de níquel com elevada atividade catalítica especialmente fabricado para operar a baixas temperaturas e serve como um pré-conversor para o reformador, introduzindo assim diversas vantagens ao processo de reforma.

O pré-reformador pode ser introduzido em novas plantas químicas e refinarias, assim como em adaptações de plantas já existentes. Esta modificação no processo de reforma tem como propósito, entre outros, incrementar a flexibilidade nos tipos de alimentação e a capacidade do reformador.

De forma geral, a introdução de um pré-reformador com pré-aquecimento, permite uma redução do tamanho do reformador de até 20%, devido à diminuição na carga de calor do

reformador. Além disto, promove um aumento no tempo de vida do catalisador e introduz flexibilidade ao processo de pré-reforma ao permitir uma operação com múltiplas alternativas para a alimentação (CHRISTENSEN, 1996). Uma instalação típica de um pré-reformador adiabático com subsequente reaquecimento é mostrada na Figura 2.1, e os valores típicos para as condições de operação encontram-se na Tabela 2.1. A relação vapor-carbono na alimentação e a temperatura de operação dependem da aplicação final do gás de síntese e do hidrocarboneto alimentado no reator (CHRISTENSEN, 1996).

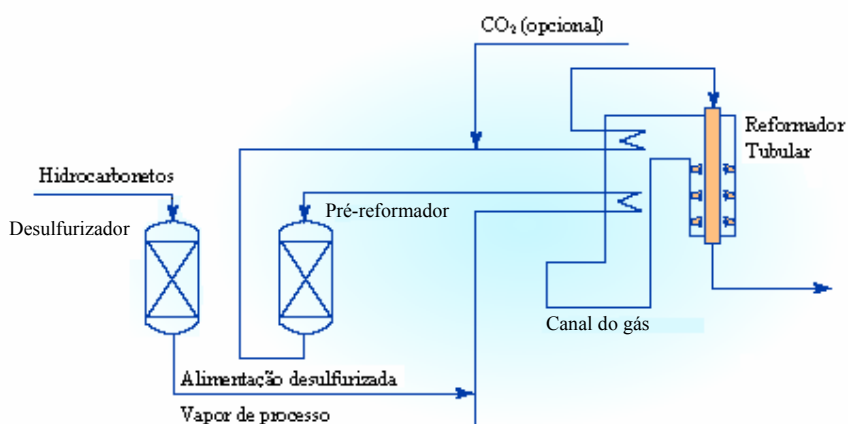


Figura 2.1. Fluxograma de um processo típico para produção de gás de síntese que utiliza o pré-reformador adiabático (Rostrup-Nielsen e Rostrup-Nielsen, 2002)

Tabela 2.1. Condições de operação típicas para o processo de pré-reforma (Christensen, 1996)

Produto	Alimentação	H ₂ O/C (mol/mol át-C)	Temperatura de entrada (°C)
Hidrogênio	Nafta	2,5-4,0	450-500
	GLP	2,5-3,5	450-500
	Gás Saída-Refinaria	3,5-5,0	350-500
Amônia	Gás Natural	2,8-3,2	400-550
	Nafta	2,8-3,5	450-500
Misturas de CO/H ₂	Gás natural	0,3-2,0	350-550
	Nafta	1,0-2,0	450-500
	GLP	1,0-2,0	450-500
Metanol	Gás natural	1,5-2,5	400-550

2.3. Catalisadores para o processo de pré-reforma

Catalisadores a base de níquel são tradicionalmente usados no processo de pré-reforma. As baixas temperaturas de operação requerem que o catalisador tenha uma grande área superficial para prover suficiente atividade catalítica e resistência ao envenenamento. As propriedades do suporte do catalisador têm uma maior influência sobre a formação de carbono. Suportes com propriedades alcalinas, como por exemplo, óxido de magnésio, têm a vantagem de permitir uma alta adsorção de H_2O sobre a superfície do catalisador, reduzindo assim a tendência à formação de carbono (CHRISTENSEN, 1996; MING *et al.*, 2002; AYABE *et al.*, 2003).

Os catalisadores de pré-reforma são propensos ao envenenamento, devido às baixas temperaturas de operação. Os componentes que atuam como veneno para o catalisador de níquel são enxofre, metais alcalinos, sílica, arsênico e fósforo, que podem estar presentes como impurezas na alimentação. No entanto, o enxofre é o veneno mais comum para o catalisador de pré-reforma. As alimentações de hidrocarbonetos têm um conteúdo de enxofre que varia de 5 a 20 ppm em gás natural e acima de 500 ppm nas frações de hidrocarbonetos líquidos. Portanto os hidrocarbonetos devem ser desulfurizados a fim de evitar a desativação do catalisador (ROSTRUP-NIELSEN, 1977; CHRISTENSEN, 1996).

A perda de carga no leito catalítico do pré-reformador é geralmente baixa, mesmo usando-se partículas cilíndricas o que resulta em um leito com baixa porosidade. Atualmente, as grandes plantas de produção de amônia e metanol usam catalisadores para a pré-reforma com superfícies otimizadas, como por exemplo, partículas de catalisador com forma de anel ou cilindro com vários sulcos axiais (ver Figura 2.2). Outras alternativas também consideram catalisadores baseados em espumas cerâmicas e monólitos. Com estas modificações, os catalisadores apresentam uma maior área superficial e conseqüentemente uma maior atividade com um mínimo incremento na perda de carga do leito (ROSTRUP-NIELSEN e ROSTRUP-NIELSEN, 2002). Ainda sobre o tamanho de partícula FERREIRA *et al.* (1992) e CHRISTENSEN (1996), verificaram que partículas de catalisador de superfície cilíndrica, com um diâmetro entre 3-5 mm, são normalmente usadas para o processo de pré-reforma. Tal tamanho de partícula fornece uma grande área superficial para o acesso do gás dentro dos poros do catalisador.



Figura 2.2. Catalisador de reforma com superfície otimizada (Rostrup-Nielsen e Rostrup-Nielsen, 2002)

2.4. Mecanismo da reação de reforma a vapor

ROSTRUP-NIELSEN (1977) propôs um mecanismo de reação para a Reforma a vapor de hidrocarbonetos pesados tais como a nafta (ver Figura 2.3), no qual assume-se que os hidrocarbonetos são adsorvidos irreversivelmente sobre a superfície do catalisador. A adsorção é seguida pela ruptura de todas as ligações carbono-carbono e carbono-hidrogênio, devido às reações de superfície. Todas as moléculas contendo carbono deixam a superfície com apenas um átomo de C. As espécies- C_1 resultantes reagem com o vapor adsorvido. Este mecanismo considera implicitamente que o suporte do catalisador e os promotores aumentam a adsorção de vapor, o qual uma vez adsorvido é transportado à superfície metálica ativa da forma apresentada nas Equações 2.4 e 2.5.



* \rightarrow sítio ativo da superfície do catalisador onde as espécies químicas são adsorvidas.

Uma sequência simplificada das reações de Reforma do modelo cinético proposto por ROSTRUP-NIELSEN (1977) é descrita pelas Equações 2.6 a 2.8.



Experimentos feitos em escala piloto (CHRISTENSEN, 1996) para pré-reforma adiabática de gás natural sobre catalisador de níquel suportado por oxido de magnésio confirmaram a validade do mecanismo. A composição do gás foi analisada com amostras retiradas em pontos intermediários do leito catalítico. O gás natural continha hidrocarbonetos pesados no intervalo C₂-C₇ e os resultados mostraram que a concentração de todos os hidrocarbonetos diminuía continuamente ao longo do leito. Além disso, não foram identificados compostos intermediários.

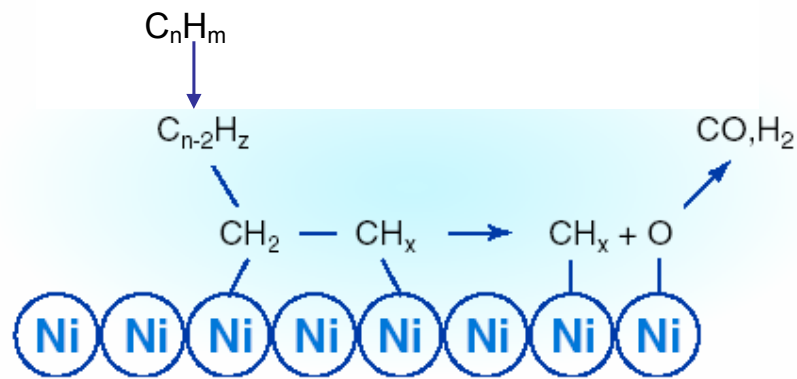


Figura 2.3. Mecanismo da reforma a vapor de hidrocarbonetos pesados

2.5. Modelos matemáticos para a reforma catalítica

Os modelos encontrados na literatura podem ser divididos em dois grupos principais: modelos globais com parâmetros concentrados, e modelos diferenciais com parâmetros distribuídos. Nos modelos globais, só há interesse nas entradas e saídas do reformador, portanto, realizam-se balanços macroscópicos de massa e energia no leito. Já os modelos

diferenciais, integram os balanços diferenciais de massa e energia. Isto implica necessariamente, na solução de um sistema de equações diferenciais, parciais ou ordinárias, eventualmente acopladas a equações algébricas (GIORDANO, 1991).

Os modelos diferenciais apresentados na literatura podem ser classificados segundo dois critérios: o método usado no equacionamento do leito catalítico e a abordagem utilizada para simular a fornalha radiante (GIORDANO, 1991).

No que se refere à modelagem do leito catalítico, a grande maioria dos autores resolve os balanços de massa usando enfoque cinético, embora, em alguns casos, admita-se que haja equilíbrio químico desde a entrada do reator (SMITH *et al.*, 1983; GIORDANO, 1991). Os modelos cinéticos, que levam em conta uma expressão de velocidade de reação, podem ser divididos em dois grupos; modelos pseudo-homogêneos e heterogêneos e, dentro destes dois grupos, os modelos são adicionalmente classificados em unidimensionais e bidimensionais (FROMENT e BISCHOFF, 1990). Os modelos unidimensionais não consideram gradientes radiais de temperatura ou concentração, agrupando na parede toda a resistência ao transporte de calor. Já os bidimensionais consideram a existência de um perfil radial não plano de temperaturas e, conseqüentemente, de concentrações, o que pressupõe o conhecimento do valor da condutividade térmica radial efetiva, além do coeficiente de película na parede dos tubos (GIORDANO, 1991). Na pré-reforma adiabática, normalmente não há perfis radiais de concentração e temperatura, mas sim gradientes na direção axial. Assim, apenas é necessário considerar modelos unidimensionais para simular os perfis de temperatura e conversão (CHRISTENSEN, 1996; GROOTE e FROMENT, 1996).

Os modelos pseudo-homogêneos não consideram gradientes de temperatura e concentração entre a fase gasosa e as partículas de catalisador. As restrições de transporte no interior e na superfície das partículas de catalisador e os efeitos cinéticos são implicitamente levados em conta pelo modelo mediante o uso de expressões cinéticas efetivas ou pseudo-homogêneas (CHRISTENSEN, 1996; GIORDANO, 1991). O modelo heterogêneo considera os gradientes de temperatura e concentração no interior da partícula do catalisador, utilizando as restrições de difusão intrapartícula e interfacial na superfície externa do mesmo. O modelo heterogêneo é baseado em expressões cinéticas intrínsecas (CHRISTENSEN, 1996; FROMENT e BISCHOFF, 1990). Os parâmetros de transporte utilizados são função das velocidades de escoamento, distribuição de tamanho de poros do catalisador, etc.

O modelo pseudo-homogêneo é geralmente confiável e de solução rápida, enquanto que o modelo heterogêneo implica em longos tempos de cálculo e algumas vezes pode apresentar problemas de convergência, devido aos abruptos gradientes na partícula do catalisador (CHRISTENSEN, 1996).

2.6. Cinética das reações de reforma a vapor

Nas últimas décadas, muitos estudos de modelagem do processo de reforma de hidrocarbonetos em reatores catalíticos de leito fixo têm sido realizados. A maior parte dos trabalhos encontrados sobre reforma a vapor para obtenção de gás de síntese consideram o metano como matéria prima. No entanto, a produção de um gás rico em metano a partir da reforma de nafta, operando a baixas temperaturas, é um processo industrial que tem ganhado considerável interesse, especialmente no Japão e Estados Unidos, onde este hidrocarboneto encontra-se facilmente disponível (ROSTRUP-NIELSEN, 1977).

Os processos de reforma a vapor geralmente utilizam catalisadores de níquel e alimentações que variam de gás natural a naftas com ponto de ebulição final de 200°C. As reações químicas que ocorrem na reforma catalítica destes hidrocarbonetos são numerosas. No caso específico das naftas, que têm na sua composição um grande número de componentes, resulta praticamente impossível determinar os mecanismos e as expressões cinéticas das diferentes reações que ocorrem no processo de reforma. Por conseguinte, muitas especulações têm sido feitas sobre o mecanismo da reação entre a nafta e o vapor (ver item 2.4) e conseqüentemente, para o desenvolvimento de modelos para esta reação. O modelo comumente proposto, usado por SINGH e SARAF (1979) e outros autores (HYMAN, 1968; MALIK, 1973, *apud* SINGH e SARAF, 1979), é baseado nos experimentos de reforma realizados com hidrocarbonetos mais pesados do que o metano, como por exemplo, o propano, butano, hexano, e benzeno (BRIDGER e WYRWAS, 1967, *apud* SINGH e SARAF, 1979; BHATTA e DIXON, 1967, 1979; SCHNELL, 1970). A partir dos resultados destes experimentos concluiu-se que o metano é o produto principal. Neste modelo, considera-se que a reação de Metanação é completada na entrada do reformador, portanto assume-se que ocorre o hidrocrackeamento de todos os hidrocarbonetos a metano. Conseqüentemente, o sistema de

reação no reformador é descrito pelas expressões cinéticas para a reação de Reforma a vapor de metano.

Estudos mais recentes (SMITH *et al.*, 1983; CHRISTENSEN, 1996; PACHECO *et al.*, 2003), foram realizados com a reforma do iso-octano C_8H_{18} e heptano C_7H_{16} , como parafinas representativas de um corte de nafta. Estes trabalhos sugerem um outro modelo, o qual supõe que a reforma dos hidrocarbonetos ocorre em todo o leito catalítico conduzindo a CH_4 , CO , CO_2 , H_2O e H_2 , como produtos principais. O iso-octano também foi escolhido para modelar a reforma a vapor da gasolina (PRAHARSO *et al.*, 2003). No estudo realizado por PACHECO *et al.* (2003), que descreve a cinética de reação da reforma autotérmica de hidrocarbonetos líquidos tais como a nafta, representada por C_8H_{18} , considera-se o sistema completo de oxidação e reforma com vapor e CO_2 , sendo que as reações endotérmicas de reforma requerem continuamente calor, que é suprido pela combustão. O trabalho de PRAHARSO *et al.* (2003) apresenta a cinética da reforma a vapor de iso-octano sobre catalisador de níquel. Os autores supõem que as reações ocorrem ao longo do reformador. A reforma de $C_{6,2}H_{13}$ e heptano, estudada por SMITH *et al.* (1983) e CHRISTENSEN (1996), respectivamente, envolve a reação do hidrocarboneto com o vapor, seguida pelo equilíbrio das reações exotérmicas de Metanação e do monóxido de carbono com vapor.

É importante destacar, neste ponto, a diferença entre as abordagens adotadas na literatura quando se propõem expressões para a velocidade de reação. Os autores mais preocupados com a modelagem do reator empregam, em geral, cinéticas aparentes, cujos parâmetros efetivos refletem não só o mecanismo intrínseco da reação, mas também os efeitos dos fenômenos de transporte. Por outro lado, há estudos que utilizam a cinética intrínseca das reações, quando se procura eliminar as influencias dos fenômenos de transporte. Nos diferentes trabalhos citados nas Tabelas 2.2. e 2.3 usam-se os dois tipos de abordagem para as expressões cinéticas das reações de reforma de hidrocarbonetos.

Nas Tabelas 2.2 e 2.3, encontram-se os diferentes modelos cinéticos para reforma de hidrocarbonetos desde C_6 até C_8 e metano apresentados na literatura, que foram revisados neste trabalho para a adequada seleção de um modelo que descrevesse o sistema de reação do reformador industrial em estudo.

Tabela 2.2. Modelos cinéticos para a reforma de hidrocarbonetos pesados

	1	2
AUTOR	Pacheco <i>et al.</i> (2003)	Praharso <i>et al.</i> (2003)
CATALISADOR	CeO ₂ -Pt	Ni/Al ₂ O ₃
HIDROCARBONETO	Nafta, representada como iso-octano C ₈ H ₁₈	Gasolina, representada como iso-octano C ₈ H ₁₈
AGENTE DE REFORMA	O ₂ H ₂ O CO ₂	Vapor de H ₂ O
REAÇÕES	$\text{C}_8\text{H}_{18} + \frac{25}{2}\text{O}_2 \rightarrow 8\text{CO}_2 + 9\text{H}_2\text{O} \quad (1)$ $\text{C}_8\text{H}_{18} + 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow 8\text{CO} + 17\text{H}_2 \quad (2)$ $\text{C}_8\text{H}_{18} + 8\text{CO}_2 \rightarrow 16\text{CO} + 9\text{H}_2 \quad (3)$ $\text{C}_8\text{H}_{18} + 16\text{H}_2\text{O} \rightarrow 8\text{CO}_2 + 25\text{H}_2 \quad (4)$ $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2 \quad (5)$	$\text{C}_8\text{H}_{18} + \frac{25}{2}\text{O}_2 \leftrightarrow 8\text{CO}_2 + 9\text{H}_2\text{O} \quad (1)$ $\text{C}_8\text{H}_{18} + 4\text{O}_2 \leftrightarrow 8\text{CO} + 9\text{H}_2 \quad (2)$ $\text{C}_8\text{H}_{18} + 8\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 8\text{CO} + 17\text{H}_2 \quad (3)$ $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2 \quad (4)$

<p>EQUAÇÕES CINÉTICAS</p>	$r_1 = k_1 P_{iC8} P_{O_2}$ $r_2 = \frac{k_2}{P_{H_2}^{2,5}} \left(\frac{P_{iC8} P_{H_2O} - P_{H_2}^3 P_{CO} / K_1}{(1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{iC8} P_{iC8} + K_{H_2O} P_{H_2O} / P_{H_2})^2} \right)$ $r_3 = k_3 P_{iC8} P_{CO_2} \left(1 - \frac{P_{CO}^2 P_{H_2}^2}{k_3 P_{iC8} P_{CO_2}} \right)$ $r_4 = \frac{k_4}{P_{H_2}^{3,5}} \left(\frac{P_{iC8} P_{H_2O}^2 - P_{H_2}^4 P_{CO_2} / K_4}{(1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{iC8} P_{iC8} + K_{H_2O} P_{H_2O} / P_{H_2})^2} \right)$ $r_5 = \frac{k_5}{P_{H_2}} \left(\frac{P_{CO} P_{H_2O} - P_{H_2} P_{CO_2} / K_5}{(1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{iC8} P_{iC8} + K_{H_2O} P_{H_2O} / P_{H_2})^2} \right)$ <p>Em que: P_i = pressões parciais da espécie i k_j = constante cinética para a reação j K_i = constantes de adsorção para a espécie i r_1, r_2, r_3, r_4 = velocidades de reação (kmol iso-octano/kg_{cat}s) r_5 = (kmol CO/kg_{cat}s)</p>	<p>Modelo de lei de potência: $-r_3 = k^o \text{EXP}(-E / RT) p_{C_8H_{18}}^a p_{H_2O}^b$ Sendo que os parâmetros estimados para a reforma a vapor de iso-octano são: $k^o = 0,0026 (\pm 0,0001) (\text{kmol kg}_{\text{cat}}^{-1} \text{s}^{-1} \text{kPa}^{-0,71})$ $E = 44 (\pm 2,2) (\text{kJ/mol})$ a (ordem do iso-octano) = $0,17 (\pm 0,01)$ b (ordem do vapor) = $0,54 (\pm 0,03)$</p> <p>Modelo Langmuir-Hinshelwood: $-r_3 = k_{\text{rxn}} \frac{(P_A P_B)^{0,5}}{(1 + (K_A P_A)^{0,5})(1 + (K_B P_B)^{0,5})}$ Em que: A = iso-octano B = vapor</p> <p>A T = 330°C $k_{\text{rxn}} = 1,46 \times 10^{-5}$ $K_A = 0,876$ $K_B = 86,204$</p>
<p>OBSERVAÇÕES</p>	<p>As expressões cinéticas foram desenvolvidas para a oxidação parcial e reforma a vapor de metano num reator catalítico de leito fixo, e a funcionalidade geral destas equações foi adotada neste trabalho para reações equivalentes envolvendo iso-octano.</p> <p>Como as frações de nafta são misturas muito complexas de hidrocarbonetos, foi considerado o iso-octano como uma parafina representativa de uma fração de nafta.</p> <p>O catalisador usado nas reações 1 e 3 foi Ni/Al₂O₃ e T=800-900°C; e para as reações 2, 4 e 5 utilizou-se Ni/MgO-Al₂O₃ e T=500-750°C. Devido à falta de dados cinéticos publicados especificamente para CeO₂-Pt, foi necessário usar as expressões de velocidade</p>	<p>Este estudo considera o iso-octano como uma molécula representativa para representar a gasolina.</p> <p>Este trabalho reporta a cinética da reação de Reforma a vapor, considerando o sistema completo oxidação/reforma. As reações endotérmicas de reforma requerem continuamente a adição de calor, que é suprido pela combustão (reforma autotérmica), entanto a oxidação parcial exotérmica é auto- sustentável uma vez iniciada.</p> <p>A cinética da reforma a vapor do iso-octano sobre catalisador de níquel foi estudada como uma função das pressões parciais do iso-octano e do vapor em diferentes temperaturas, assegurando uma razão molar de H₂O:C mínima de 3 e máxima de 7.</p>

	<p>desenvolvidas para outros sistemas catalíticos, sendo requerida uma regressão dos parâmetros cinéticos com o fim de ajustar as predições do modelo aos dados experimentais para o catalisador sob estudo.</p> <p>Um modelo pseudo-homogêneo que inclui a descrição da cinética das reações, e que considera a resistência à transferência de massa intrapartícula foi desenvolvido para a reforma autotérmica de iso-octano, na qual parte do calor liberado pela combustão do hidrocarboneto é aproveitado para a demanda energética da reação de reforma a vapor.</p> <p>As limitações difusionais intrapartícula são levadas em conta por estimativa de fatores de efetividade para cada uma das reações consideradas no mecanismo cinético.</p> <p>Dois reatores WGS (<i>Water gas shift</i>) usados para reduzir a concentração de CO no reformado, localizados após o reformador, também foram modelados.</p> <p>A formulação LHHW* que leva em conta o efeito da adsorção de reagentes e produtos sobre os sítios ativos do catalisador, foi usada no modelo para representar a maioria das reações. No caso dos conversores de CO o modelo cinético é baseado numa formulação semi-empírica.</p>	<p>A ordem de reação encontrada para o iso-octano foi 0,2, que sugere um forte alcance do níquel pelo hidrocarboneto e 0,5 em relação ao vapor, indicando a adsorção dissociativa do mesmo. De fato, o mecanismo Langmuir-Hinshelwood (LH) que requer a adsorção dissociativa de iso-octano e vapor sobre dois sítios diferentes no catalisador aparece como a alternativa mais viável para a reação de Reforma a vapor (dentro dos seis modelos considerados neste trabalho).</p> <p>Os modelos cinéticos estudados foram avaliados usando o critério Boudart-Mears-Vannice com a finalidade de provar a sua consistência termodinâmica.</p>
	3	4
AUTOR	Smith <i>et al.</i> (1983)	Christensen (1996)
CATALISADOR	Ni/Al ₂ O ₃	Ni/MgO-Al ₂ O ₃
HIDROCARBONETO	Nafta, C _n H _m (n=6,2 e m=13)	Hidrocarbonetos pesados C _n H _m (n=7 e m=16)
AGENTE DE REFORMA	Vapor de H ₂ O	Vapor de H ₂ O

REAÇÕES	$C_nH_m + nH_2O \xrightarrow{k_1} nCO + \left(n + \frac{m}{2}\right)H_2 \quad (1)$ $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 \quad (2)$ $CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O \quad (3)$	$C_nH_m + nH_2O \rightarrow nCO + \left(n + \frac{m}{2}\right)H_2 \quad (1)$ $CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O \quad (2)$ $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 \quad (3)$
EQUAÇÕES CINÉTICAS	$r_1 = \rho_p k_1 N$ <p>Em que: ρ_p = densidade “bulk” do catalisador (g/cm³) k_1 = constante cinética (cm³/(g.s)) N = concentração das espécies de nafta (moles/cm³)</p>	<p>Velocidade de reação efetiva:</p> $r_{p,C_nH_m} = k^o \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) y_{C_nH_m}^{0,6} y_{H_2O}^{-0,1} y_{H_2}^{0,2} P^{0,35}$ <p>Em que: k^o = fator pré-exponencial (kmol/(kg_{cat}.h.bar^{0,35})) E = energia de ativação (kJ/kmol) y_i = fração molar do componente i P = pressão total (bar)</p> <p>Expressão cinética intrínseca:</p> $r_{i,C_nH_m} = k_i^o \frac{\exp\left(\frac{-E}{RT}\right) p_{C_nH_m}}{\left(1 + 25,2 p_{C_nH_m} \left(\frac{p_{H_2}}{p_{H_2O}}\right) + 0,077 \left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}\right)\right)^2}$ <p>Em que: k_i^o = fator pré-exponencial intrínseco (kmol/(kg_{cat}.h.bar)) p_i = pressão parcial do componente i (bar)</p>
OBSERVAÇÕES	<p>É proposto um modelo para prever a composição do produto na corrente gasosa, para uma simples partícula catalítica isotérmica. Assume-se que as duas últimas reações são reversíveis e instantâneas no sentido que o equilíbrio prevalece em todos os pontos no interior do pellet de catalisador e na sua superfície; enquanto que a primeira</p>	<p>O autor aborda o processo de pré-reforma a vapor dos hidrocarbonetos pesados num pré-reformador adiabático de leito fixo que opera a baixos intervalos de temperatura (350-500°C).</p> <p>O processo de pré-reforma opera no regime difusivo, o que</p>

	<p>reação é considerada irreversível e com velocidade de reação finita.</p> <p>A equação cinética da reação de Reforma é considerada de primeira ordem em relação à nafta, devido a se assumir que o vapor se encontra em excesso.</p> <p>A seletividade de metano decresce com o aumento no tamanho de partícula do catalisador.</p>	<p>geralmente permite o uso do modelo pseudo-homogêneo.</p> <p>Na operação de pré-reforma adiabática, normalmente não existem gradientes radiais, assim, modelos unidimensionais para a simulação dos perfis de conversão e temperatura tornam-se apropriados.</p> <p>Neste trabalho desenvolveu-se um modelo matemático pseudo-homogêneo unidimensional, que inclui as expressões cinéticas para as reações de Reforma, Metanação e Shift e as equações do fenômeno de desativação transiente do catalisador.</p> <p>As duas expressões para a velocidade da reação de Reforma de heptano, efetiva e intrínseca, são o resultado de um estudo cinético realizado por Tottrup (1982).</p>
	5	
AUTOR	Tottrup (1982)	
CATALISADOR	Ni/MgO-Al ₂ O ₃	
HIDROCARBONETO	n-Heptano, C ₇ H ₁₆	
AGENTE DE REFORMA	Vapor de H ₂ O	
REAÇÕES	$\text{C}_7\text{H}_{16} + 7\text{H}_2\text{O} \quad (1)$ $\text{CO} + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \quad (2)$ $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2 \quad (3)$	

EQUAÇÕES CINÉTICAS	<p>Expressão cinética efetiva:</p> $r_{1,p} = 137 \cdot \exp\left(\frac{-38,3 \times 10^3 \text{ (kJ/kmol)}}{RT}\right) y_{C_nH_m}^{0,6} y_{H_2O}^{-0,1} y_{H_2}^{0,2} P^{0,35}$ <p>Em que: $r_{1,p}$ = Velocidade de reação aparente (kmol n-heptano/(kg_{cat}h))</p>	<p>Expressão cinética intrínseca:</p> $r_{1,i} = 8 \times 10^5 \frac{\exp\left(\frac{-67,8 \times 10^3 \text{ (kJ / kmol)}}{RT}\right) p_{C_nH_m}}{\left(1 + 25,2 p_{C_nH_m} \left(\frac{p_{H_2}}{p_{H_2O}}\right) + 0,077 \left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}\right)\right)^2}$ <p>Em que: $r_{1,i}$ = Velocidade de reação intrínseca (kmol n-heptano/(kg_{cat}h))</p>
OBSERVAÇÕES	<p>O autor realizou um estudo cinético para a reforma a vapor de heptano usando um catalisador de níquel suportado em óxido de magnésio em condições industriais; T=450-550°C, P=5-30 bar e razão molar de H₂O/át-C=2-8. Nestas condições a velocidade da reação de Reforma é fortemente retardada pela difusão intrapartícula, razão pela qual foi desenvolvida uma expressão cinética efetiva.</p> <p>A segunda expressão é a equação da velocidade de reação intrínseca para a reforma a vapor de hidrocarbonetos pesados; esta é normalmente usada nos modelos heterogêneos.</p>	

* LHHW: abordagem Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson; hipótese de etapa controladora.

Tabela 2.3. Modelos cinéticos para a reforma de metano

	1	2
AUTOR	Groote e Froment (1996)	Avci <i>et al.</i> (2001)
CATALISADOR	Catalisador de Níquel Ni/Al ₂ O ₃	Pt/ δ -Al ₂ O ₃ Ni/MgO-Al ₂ O ₃
HIDROCARBONETO	Gás Natural CH ₄	CH ₄
AGENTE DE REFORMA	O ₂ H ₂ O	O ₂ H ₂ O
REAÇÕES	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \quad (1)$ $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2 \quad (2)$ $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \quad (3)$ $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2 \quad (4)$ $2\text{CO} \leftrightarrow \text{C} + \text{CO}_2 \quad (5)$ $\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2 \quad (6)$ $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2 \quad (7)$ $\text{C} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO}_2 \quad (8)$	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \quad (1)$ $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2 \quad (2)$ $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \quad (3)$ $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2 \quad (4)$ $\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2 \quad (5)$

EQUAÇÕES CINÉTICAS	$r_1 = \frac{k_1 [\text{CH}_4][\text{O}_2]}{(1 + k_1 [\text{CH}_4] + k_2 [\text{O}_2])^2} + \frac{k_2 [\text{CH}_4][\text{O}_2]^{0.5}}{1 + k_1 [\text{CH}_4] + k_2 [\text{O}_2]}$ $r_2 = \frac{k_3}{P_{\text{H}_2}^{2.5}} \left(\frac{P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}} - P_{\text{H}_2}^3 P_{\text{CO}} / K_3}{(1 + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2} + K_{\text{CH}_4} P_{\text{CH}_4} + K_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2})^2} \right)$ $r_3 = \frac{k_5}{P_{\text{H}_2}^{3.5}} \left(\frac{P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}}^2 - P_{\text{H}_2}^4 P_{\text{CO}_2} / K_5}{(1 + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2} + K_{\text{CH}_4} P_{\text{CH}_4} + K_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2})^2} \right)$ $r_4 = \frac{k_4}{P_{\text{H}_2}} \left(\frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}} - P_{\text{H}_2} P_{\text{CO}_2} / K_4}{(1 + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2} + K_{\text{CH}_4} P_{\text{CH}_4} + K_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2})^2} \right)$ $r_5 = \frac{k_6 P_{\text{CO}} - k_7 P_{\text{CO}_2} / P_{\text{CO}}}{(1 + K_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2} / P_{\text{CO}})}$ $r_6 = \frac{k_8 P_{\text{CH}_4} / P_{\text{H}_2}^{1.5} - k_9 P_{\text{H}_2}^{0.5}}{(1 + K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2})^2}$ $r_7 = \frac{k_{10} P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2}}{(1 + K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2} + K_w P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2})^2}$ $r_8 = f(P_{\text{O}_2})$	$-r_1 = \frac{k_1 K_1 P_{\text{CH}_4} (K_2 P_{\text{O}_2})^{0.5}}{(1 + K_1 P_{\text{CH}_4} + (K_2 P_{\text{O}_2})^{0.5})^2}$ $-r_2 = \frac{k_2 K_A K_B P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}^{1.5} (1 + K_A (P_{\text{CH}_4} / P_{\text{H}_2}^{0.5}) + K_B (P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2}))^2}$ $-r_2' = \frac{k_2}{P_{\text{H}_2}^{2.5}} \left(\frac{P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}} - P_{\text{H}_2}^3 P_{\text{CO}} / K_2'}{(1 + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2} + K_{\text{CH}_4} P_{\text{CH}_4} + K_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2})^2} \right)$ $-r_3 = \frac{k_3}{P_{\text{H}_2}^{3.5}} \left(\frac{P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}}^2 - P_{\text{H}_2}^4 P_{\text{CO}_2} / K_3'}{(1 + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2} + K_{\text{CH}_4} P_{\text{CH}_4} + K_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2})^2} \right)$ $-r_4 = \frac{k_4}{P_{\text{H}_2}} \left(\frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}} - P_{\text{H}_2} P_{\text{CO}_2} / K_4'}{(1 + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2} + K_{\text{CH}_4} P_{\text{CH}_4} + K_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2})^2} \right)$ $-r_5 = \frac{k_5 (P_{\text{CH}_4} - (P_{\text{H}_2}^2 / K_5'))}{(1 + K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}^{0.5})^n}$
OBSERVAÇÕES	<p>Desenvolveu-se a simulação da oxidação parcial catalítica de metano com catalisador de níquel, usando oxigênio (ou ar) algumas vezes misturado com vapor (no caso da reforma autotérmica), hidrogênio e/ou dióxido de carbono para um reator adiabático de leito fixo. As reações de coqueificação, gasificação de coque e <i>water-gas shift</i> foram também consideradas na modelagem.</p> <p>As reações de Reforma a vapor e a reação Shift são consideradas aproximadamente consecutivas à combustão total, dependendo do grau de redução do catalisador, o qual é determinado pela temperatura e a composição da fase gasosa.</p>	<p>A reforma autotérmica para a produção de hidrogênio partindo de metano é analisada para diferentes configurações no leito de catalisador e raios de alimentação, em escala industrial e escala de laboratório, via uma série de simulações que usam um modelo heterogêneo unidimensional para reatores adiabáticos de leito fixo.</p> <p>Este modelo leva em conta os gradientes interfaciais de temperatura e concentração.</p> <p>A colocação consecutiva ou a mistura física dos catalisadores da oxidação completa e da reforma, Pt/δ-Al₂O₃ e Ni/MgO-Al₂O₃ respectivamente, são as duas configurações de interesse. Duas simulações foram feitas para a primeira configuração e uma para a</p>

	<p>Para a simulação da oxidação parcial de metano a gás de síntese sobre catalisador de Níquel, um modelo heterogêneo unidimensional foi usado.</p> <p>Já que, o reator é adiabático, os gradientes de concentração e temperatura somente podem ocorrer na direção axial. As limitações difusionais intra-partícula são expressas em termos do fator de efetividade.</p> <p>As expressões cinéticas para as reações 2, 3 e 4 foram reportadas em publicações anteriores (Xu e Froment, 1989) para o catalisador Ni/MgO-Al₂O₃. A lei de velocidade para a combustão completa de metano a CO₂ e H₂O foi obtida para o catalisador Pt/Al₂O₃ (Trimm e Lam, 1980, <i>apud</i> Groote e Froment, 1996), supondo que a velocidade de reação determinante é dada pela reação de superfície entre o metano adsorvido e o oxigênio diatômico tanto quanto o oxigênio da fase gasosa adsorvidos.</p> <p>A reforma industrial autotérmica para produção de gás de síntese é simulada usando dois modelos para o estado do catalisador de Níquel. No primeiro, o catalisador sofre uma variação no grau de redução (modelo VDR). No segundo modelo o catalisador é bivalente (modelo BV) e a combustão catalítica e a reforma a vapor operam em paralelo.</p>	<p>mistura dos catalisadores. O calor e parte do vapor requeridos para a reforma a vapor do metano são balanceados pela oxidação exotérmica do metano na presença dos catalisadores de Pt e Ni.</p> <p>A presença de dois tipos diferentes de catalisadores introduz flexibilidade operacional, de tal forma que o sistema de reação pode ser ajustado em uma maneira objetivamente orientada.</p> <p>Devido à presença de pequenas partículas de catalisador no leito catalítico, as limitações difusionais intra-partícula são desprezadas, desta forma o valor do fator de efetividade é considerado como igual a 1.</p>
	3	4
AUTOR	Ferreira <i>et al.</i> (1992)	Murray e Snyder (1985)
CATALISADOR	Catalisador de Ni	Catalisador de Ni
HIDROCARBONETO	CH ₄	Gás natural CH ₄
AGENTE DE REFORMA	H ₂ O	H ₂ O

REAÇÕES	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ (1) $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ (2)	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ (1) $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ (2)
EQUAÇÕES CINÉTICAS	$-r_{\text{I,CH}_4} = k(T) \cdot C \quad (\text{mol}/(\text{m}^3\text{s}))$ Em que: $k(T) = 22793T \cdot \text{EXP}(-E / RT) \quad (\text{s}^{-1})$ E = energia de ativação = 129704 (kJ/kmol) R = constante dos gases ideais = 8,314 (kJ/kmol.K) C = mol/m ³	$-r_{\text{I,CH}_4} = k^0 e^{-E/RT} \Delta P$ $\Delta P = P_{\text{CH}_4} - P_{\text{CH}_4,E}$ Em que: k ⁰ = fator de frequência de Arrhenius (kmol/(kg _{cat} .h.bar)) ΔP = diferença entre a pressão parcial atual de metano e a de equilíbrio (bar)
OBSERVAÇÕES	<p>Neste estudo foram analisados os modelos pseudo-homogêneo e heterogêneo em regime permanente para reatores de leito fixo. Nos dois casos foi considerada a dispersão radial de massa e calor.</p> <p>No modelo pseudo-homogêneo os gradientes inter e intrapartícula são desprezados.</p> <p>O modelo heterogêneo foi analisado considerando a difusão e convecção ao interior das partículas sólidas de catalisador.</p>	<p>Um modelo pseudo-homogêneo e unidimensional é usado para estudar o processo de reforma de metano. Este modelo usa expressão cinética para apenas a primeira reação, admitindo que a reação <i>Shift</i> esteja em equilíbrio.</p> <p>Uma equação de velocidade aparente de primeira ordem é usada para descrever a cinética da reação de Reforma de metano.</p> <p>Os dois parâmetros da equação de velocidade para a reação de Reforma, o fator de frequência (k⁰) e a energia de ativação (E), podem ser variados para representar catalisadores de qualquer reatividade.</p> <p>No modelo é desprezada a dispersão axial.</p>
	5	6
AUTOR	Avci <i>et al.</i> (2002)	Singh e Saraf (1979)
CATALISADOR	Catalisador bi-metálico Pt–Ni/Al ₂ O ₃ (oxidação indireta) Monólitos Pt (oxidação direta)	Catalisador de Níquel
HIDROCARBONETO	Gás Natural Representado como CH ₄	Hidrocarbonetos pesados Representados como CH ₄

AGENTE DE REFORMA	O ₂ H ₂ O	H ₂ O
REAÇÕES	<p>Oxidação parcial indireta:</p> $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \quad (1)$ $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2 \quad (2)$ $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2 \quad (3)$ <p>Oxidação parcial direta:</p> $\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2 \quad (4)$	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2 \quad (1)$ $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2 \quad (2)$
EQUAÇÕES CINÉTICAS	<p>A expressão cinética para a reforma de metano com vapor é:</p> $-r_2 = \frac{k_2 P_{\text{CH}_4}^{0,96} P_{\text{H}_2\text{O}}^{-0,17}}{1 + \theta P_{\text{H}_2}^{0,25}}$ <p>θ = constante empírica P_i = Pressão parcial de i (bar) k_j = velocidade específica da reação j</p>	$r_{\text{CH}_4} = k_A^\circ \text{EXP}\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \left(p_{\text{CH}_4} - \frac{p_{\text{H}_2}^3 p_{\text{CO}}}{K_1 p_{\text{H}_2\text{O}}}\right) P^{-0,5}$ $r_{\text{CO}} = k_B^\circ \text{EXP}\left(-\frac{E_B}{RT}\right) \left(p_{\text{CO}} - \frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{CO}_2}}{K_2 p_{\text{H}_2\text{O}}}\right) P^{-0,5}$ <p>Em que: K_i = constantes de equilíbrio da reação i k_A°, k_B° = fatores pré-exponenciais, $k_A^\circ = 127 \text{ (kmol/kg}_{\text{cat}} \text{ h bar}^{0,5})$ $k_B^\circ = 3041 \text{ (kmol/kg}_{\text{cat}} \text{ h bar}^{0,5})$ E_A, E_B = energias de ativação, $E_A = 36751 \text{ (kJ/kmol)}$ $E_B = 58150 \text{ (kJ/kmol)}$</p>
OBSERVAÇÕES	<p>Este modelo simula operações especializadas para dois mecanismos diferentes de conversão de gás natural. Estes mecanismos são: a oxidação parcial indireta, que é a combinação das reações de oxidação total (TOX), reforma a vapor e <i>shift</i>, e a oxidação parcial direta (oxidação em seco).</p> <p>A oxidação indireta, que opera adiabaticamente em um reator de leito fixo empacotado com catalisador de Pt–Ni, é autotérmica, isto significa que o calor e parte do vapor requerido pelo reforma a vapor endotérmica são supridos pela oxidação total.</p>	<p>O modelo usado neste estudo considera que a Metanação é completada na entrada do reformador. Assim, o sistema de reação é descrito pelas expressões cinéticas para a reação de Reforma a vapor de metano.</p> <p>Neste trabalho utiliza-se a abordagem cinética pseudo-homogênea unidimensional. As expressões cinéticas usadas levam em conta a influência da pressão total sobre a velocidade aparente da reação, conforme Ruthven (1969).</p>

	<p>Em contraste com a oxidação indireta, as limitações à transferência de massa são muito mais significativas do que as cinéticas na conversão direta de metano.</p> <p>Na operação indireta, a reação TOX é muito rápida se comparada com a reação de reforma a vapor. este efeito é ditado pelo grau de conversão atingida</p>	As expressões cinéticas foram corrigidas para altas pressões.
	7	8
AUTOR	Bhatta e Dixon (1967)	Rostrup-Nielsen (1993)
CATALISADOR	Ni/Al ₂ O ₃	Catalisador de Níquel
HIDROCARBONETO	n-butano Representado como CH ₄	Gás Natural Representado como CH ₄
AGENTE DE REFORMA	Vapor de H ₂ O	Vapor de H ₂ O
REAÇÕES	<p>Reações principais:</p> $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2 \quad (1)$ $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2 \quad (2)$ <p>Reações que podem ocorrer depois da reação de Reforma a vapor:</p> $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \quad (1)$ $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O} \quad (2)$ $\text{CO} + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \quad (3)$ $\text{CO}_2 + \text{CH}_4 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2 \quad (4)$ $\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2 \quad (5)$ $2\text{CO} \leftrightarrow \text{C} + \text{CO}_2 \quad (6)$ $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2 \quad (7)$	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2 \quad (1)$ $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2 \quad (2)$

<p>EQUAÇÕES CINÉTICAS</p>	<p>Expressão cinética para a reação de Reforma a vapor de metano:</p> $r_1 = (F/W)x$ <p>Em que: F = vazão molar de n-butano alimentado no reator (mol/min) W = massa de catalisador (gramas) x = fração de butano convertido</p> <p>A velocidade inicial de reação esta dada por:</p> $\frac{d[C_4H_{10}]}{dt} = k[C_4H_{10}]^0 [H_2O]^1$	<p>Expressão cinética para a reação de Reforma a vapor de metano:</p> $r_{1,A} = \frac{k \cdot p_{CH_4} p_{H_2O} (1 - Q_R / K_p)}{f(p_{H_2O}, p_{H_2}) \cdot (1 + K_{H_2O} (p_{H_2O} / p_{H_2}))}$ <p>Em que: Q_R = constante <i>quotient</i> da reação K_p = constante de equilibrio da reação de reforma a vapor de metano $f(p_{H_2O}, p_{H_2})$ = polinômio em função de p_{H_2O} e p_{H_2}</p> <p>Expressão Langmuir- Hinshelwood para a reação de reforma:</p> $r_{1,B} = \frac{\frac{k \cdot p_{CH_4} p_{H_2O}}{p_{H_2}^{2.5}} (1 - Q_R / K_p)}{1 + K_{co} p_{co} + K_{H_2} p_{H_2} + K_{CH_4} p_{CH_4} + K_{H_2O} (p_{H_2O} / p_{H_2})}$
<p>OBSERVAÇÕES</p>	<p>O modelo considera que a Metanação é completada na entrada do reformador, assim assume-se que o butano hidrocraqueia a metano. Consequentemente, o sistema de reação ao interior do reformador é descrito pelas expressões cinéticas para a reação de Reforma a vapor de metano.</p> <p>A reação de n-butano com vapor foi estudada numa pressão total de 30 bar e num intervalo de temperatura de 425-475°C.</p> <p>As expressões cinéticas não levam em conta os efeitos da difusão intrapartícula.</p>	<p>O estudo propõe duas abordagens para as expressões cinéticas para a reação de Reforma a vapor de metano. A abordagem Langmuir-Hinshelwood, já proposta por Xu e Froment (1989), usa uma aproximação clássica definida para intervalos estreitos dos parâmetros; com temperaturas de 500-575°C, pressões de 3-10 bar e razões H_2O/CH_4 de 3-5.</p> <p>A primeira expressão para a velocidade de reação (r_B) foi obtida para um intervalo de temperatura de 470-700°C.</p>

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Introdução

Neste capítulo descreve-se o reator industrial de pré-reforma catalítica de nafta empacotado com o catalisador comercial CRG a base de níquel, o qual opera em baixos intervalos de temperatura e com uma razão mássica na alimentação H_2O /hidrocarboneto igual a 4. A metodologia de obtenção de dados industriais tais como os perfis de temperatura no leito catalítico é descrita e também apresenta-se o modelo cinético para as reações de Reforma, Metanação e Shift, que ocorrem no pré-reformador catalítico. Finalmente, descreve-se o modelo desenvolvido neste trabalho.

3.2. Unidade industrial de pré-reforma de nafta

A unidade industrial de pré-reforma de nafta contém um reator catalítico de leito fixo simples, com esquema ilustrativo apresentado na Figura 3.1. O reator apresenta escoamento descendente e contém trinta e dois termopares distribuídos axialmente e de forma equidistante, sendo que os cinco primeiros estão localizados fora da região ativa do leito catalítico. Os termopares estão localizados dentro do reator com uma inclinação de 10° em relação ao eixo vertical. O reator está equipado com isolamento térmico de 250 mm de espessura, o que permite uma operação adiabática. Algumas dimensões características do reator são apresentadas na Tabela 3.1. As informações do pré-reformador e do catalisador foram fornecidas pela empresa PERÓXIDOS DO BRASIL LTDA.

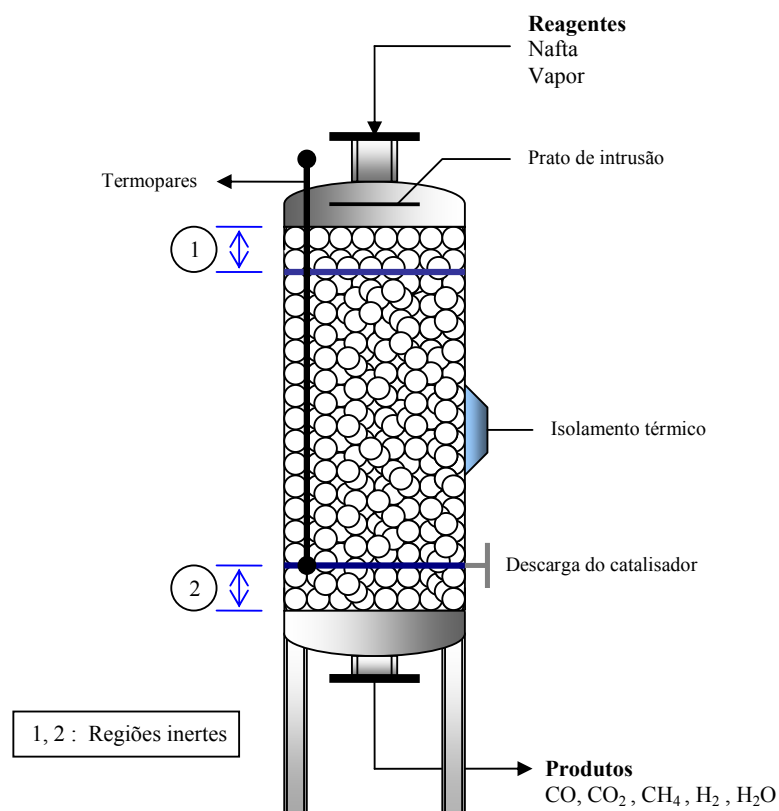


Figura 3.1. Reator industrial para pré-reforma de nafta.

Tabela 3.1. Características do reator industrial

Especificações	
Altura, (m)	3,09
Diâmetro interno, (m)	0,72
Nº. Termopares	32
Material Inerte	Alumina

O leito do reator está dividido em três regiões, duas regiões inertes que estão localizadas na entrada e na saída do reator, cuja finalidade é o desenvolvimento e estabilização dos perfis de velocidade e temperatura, diminuindo os efeitos de entrada; e uma região ativa que se encontra distribuída no meio das duas anteriores, onde ocorrem as reações de reforma. As regiões inativas estão empacotadas com esferas de alumina de 25 milímetros de diâmetro, as quais têm um baixo conteúdo de cloreto e sílica, e ocupam 21% (0,65 m) do

comprimento total do reator. O recheio da região ativa é o catalisador CRG a base de níquel suportado em alumina cujas características serão abordadas no item 3.3 deste capítulo.

O reator opera a baixas temperaturas, tipicamente entre 450 e 480°C, e com perdas de carga que podem ser consideradas desprezíveis, geralmente menores do que 0,6 bar. A pressão total está normalmente dentro do intervalo 15-20 bar. As condições de operação do processo de pré-reforma na unidade industrial são mencionadas na Tabela 3.2.

Os dados de processo registrados são: as temperaturas fornecidas pelos trinta termopares localizados axialmente no leito e a temperatura e pressão na entrada e na saída do reator.

Tabela 3.2. Condições de operação do pré-reformador

Dados típicos de processo	
Razão mássica H ₂ O:Nafta	4:1
Vazões típicas, (kg/h)	
Nafta	1200
Vapor	4800
Perda de carga, (bar)	0,6
Pressão total, (bar)	18
T média de entrada no reator, (°C)	470

A nafta que alimenta o pré-reformador é previamente tratada na seção de desulfurização (Figura 3.2), com a finalidade de diminuir o risco de envenenamento do catalisador por enxofre. Os componentes H₂S e enxofre reativo presentes na alimentação de nafta são removidos por hidrodessulfurização seguida pela absorção com óxido de zinco. Posterior a este tratamento, o vapor do processo é misturado com a nafta antes de entrar na zona de pré-aquecimento. As principais características da nafta alimentada ao desulfurizador da Unidade Industrial são listadas na Tabela 3.3.

O pré-reformador recebe uma alimentação gasosa pré-aquecida na fornalha do reformador a aproximadamente 470°C. O efluente do pré-reformador é reaquecido a uma temperatura próxima a 580°C antes de entrar no reformador. O esquema da instalação para a unidade industrial de pré-reforma é exibido em uma das folhas de processo ilustrada na Figura 3.2.

Tabela 3.3. Características da nafta de processo (Peróxidos do Brasil Ltda)

Característica	Especificação
Cloretos (ppm)	14
Enxofre total (ppm)	1
Parafínicos (%volume)	65
Naftenicos (%volume)	16
Aromáticos (%volume)	4
Olefinas (%volume)	0,2
Densidade Relativa	0,7
Ponto de ebulição médio (°C)	88
Peso molecular	95

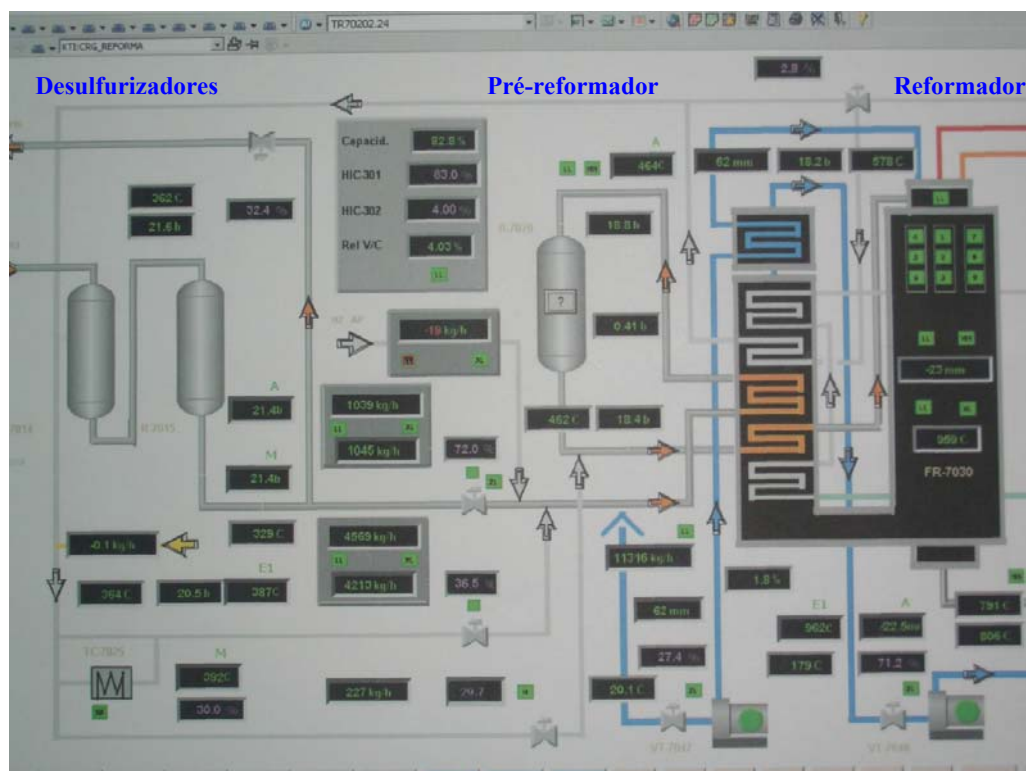


Figura 3.2. Janela da folha de processo industrial. Fonte: Peróxidos do Brasil Ltda

3.3. Catalisador

O reator industrial considerado neste estudo utiliza atualmente um catalisador pertencente à nova geração de catalisadores para reforma industrial de nafta, o CRG-LHR com teor de NiO inferior a 50%. Porém as três campanhas anteriores, que vão desde agosto de 1997 até outubro de 2002, empregaram o catalisador industrial CRG-F com 77% de NiO e suporte em alumina, cuja foto ilustrativa é mostrada na Figura 3.3. Uma comparação da composição típica dos dois tipos de catalisador CRG é apresentada na Tabela 3.4.

Tabela 3.4. Composição do catalisador CRG (ICI Katalco)

Principais Componentes (% p/p)	CRG-LH	CRG-F
Níquel, NiO	46-50	75-81
Magnésio, MgO	3,3	-
Sílica, SiO ₂	4,2	<0,2
Potássio, K ₂ O	0,5	0,35
Cromo, Cr ₂ O ₃	1,5	-
Cálcio, CaO	7,8	-



Figura 3.3. Foto do catalisador comercial CRG-F fresco

O catalisador industrial CRG permite um aumento na flexibilidade dos tipos de hidrocarbonetos que podem ser usados como alimentação e na capacidade da planta, além de

promover a completa conversão dos hidrocarbonetos. Este catalisador é comumente utilizado na pré-reforma adiabática de gás natural, GLP e nafta. Além do mais, o catalisador CRG tem uma alta atividade catalítica a baixa temperatura operacional, para o qual foi formulado com um conteúdo de níquel muitas vezes maior do que o teor presente no catalisador utilizado no reformador. As propriedades físicas típicas para o catalisador CRG-F são listadas na Tabela 3.5.

Tabela 3.5. Propriedades físicas do catalisador CRG (ICI Katalco)

Propriedade	CRG-F
Forma	Cilíndrica
Diâmetro, (mm)	3,2
Comprimento, (mm)	3,2
Densidade <i>bulk</i> , (kg/l)	1,35
MHCS, kgf	>5

3.4. Determinação dos perfis de temperatura industriais

O registro do comportamento térmico do leito catalítico foi efetuado pelo sistema de aquisição de dados da Unidade Industrial de pré-reforma catalítica de nafta da empresa PERÓXIDOS DO BRASIL. Este sistema registrou a temperatura de trinta e dois termopares inseridos axialmente no interior do reator, como também as temperaturas na entrada e na saída do pré-reformador. Para cada dia de operação foi registrada uma planilha com o perfil de temperatura na região ativa do leito catalítico e os dados de processo (ver Figura 3.4). Algumas planilhas contêm janelas indicando as leituras dos termopares, como é o caso da planilha do dia 03/07/2001, apresentada na Figura 3.4. No entanto, os valores de temperatura para a maioria das planilhas registradas ao longo da campanha, foram obtidos por leitura a partir de um fator de escala, determinado sobre os perfis de temperatura.

A campanha do catalisador CRG-F considerada neste estudo, começou em maio de 1999 e terminou em outubro de 2002 com uma duração total de 42 meses. Durante a campanha foram coletados dados de temperatura para cada mês de operação. Alguns meses da campanha foram desconsiderados por não estarem disponíveis os dados de temperatura. A Tabela 3.6 apresenta a distribuição dos termopares no leito catalítico, em função da posição axial Z e da massa de catalisador W. Sendo Z a distancia relativa de cada um a partir do ponto

de entrada na sessão ativa do leito catalítico e W é a massa total de catalisador existente desde a entrada do reator até a posição especificada do termopar.

Tabela 3.6. Distribuição axial dos termopares no leito catalítico

Termopar	Z (m)	W (kg cat)
1	0	0
2	0,10	52,51
3	0,19	105,01
4	0,29	157,52
5	0,38	210,03
6	0,48	262,53
7	0,57	315,04
8	0,67	367,55
9	0,76	420,05
10	0,86	472,56
11	0,96	525,06
12	1,05	577,57
13	1,15	630,08
14	1,24	682,58
15	1,34	735,09
16	1,43	787,60
17	1,53	840,10
18	1,62	892,61
19	1,72	945,12
20	1,82	997,62
21	1,91	1050,13
22	2,01	1102,64
23	2,10	1155,14
24	2,20	1207,65
25	2,29	1260,16
26	2,39	1312,66
27	2,44	1340,07

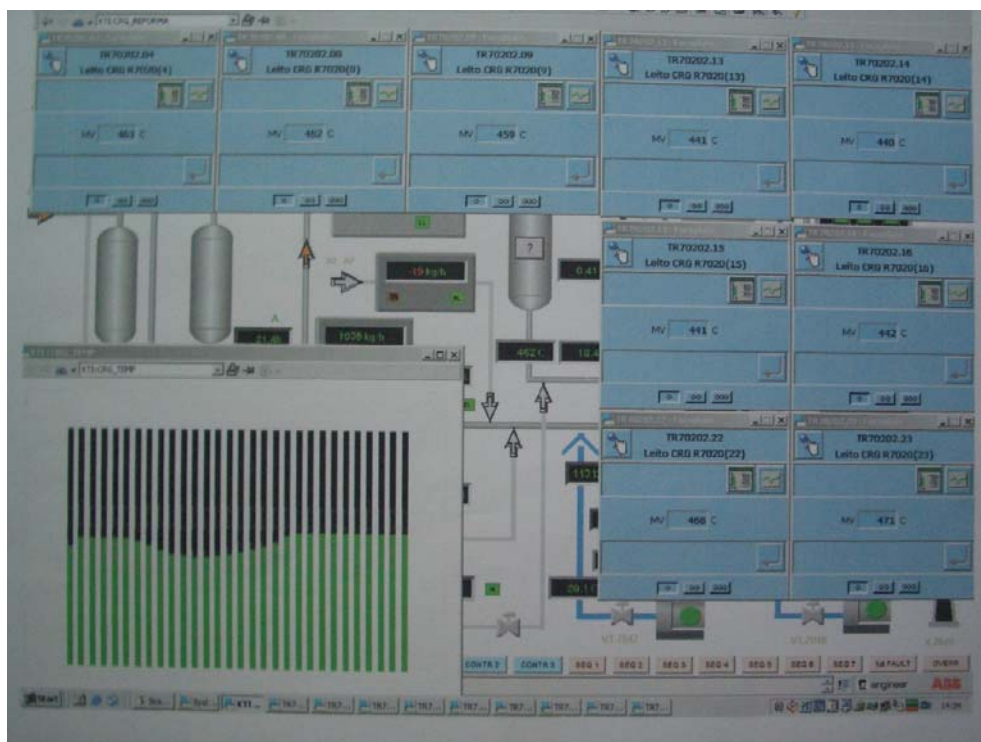
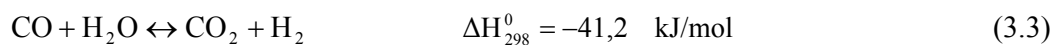
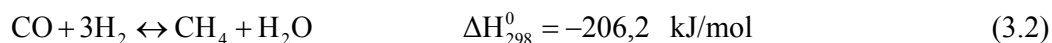
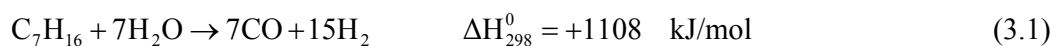


Figura 3.4. Janela da folha do processo industrial

3.5. Cinética das reações

A reação de Reforma a vapor de nafta é fortemente endotérmica. Nesta reação, o hidrocarboneto é completamente convertido em C₁-componentes, metano e óxidos de carbono, sem produtos intermediários, pelas seguintes reações:



Neste trabalho, o heptano, C₇H₁₆, é assumido como uma parafina representativa da nafta. A reação de Reforma, Equação 3.1, pode ser considerada irreversível e é seguida pelo

quase imediato equilíbrio das reações exotérmicas de Metanação (Equação 3.2) e Shift (Equação 3.3).

Neste trabalho foi adotada a cinética desenvolvida por TOTTRUP (1982) para a reação de Reforma de nafta. TOTTRUP (1982) realizou um estudo cinético para a reforma a vapor de n-heptano usando um catalisador de níquel suportado em óxido de magnésio em condições industriais, num intervalo de temperatura entre 450 a 550°C, pressão de 5 a 30 bar e razão molar de H₂O/C de 2 a 8. O autor verificou que a reação foi fortemente retardada pela difusão intrapartícula e a expressão cinética efetiva proposta para a reforma do hidrocarboneto foi:

$$r_1 = k_1^0 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) p_{C_nH_m}^{0,6} p_{H_2O}^{-0,1} p_{H_2}^{0,2} P^{-0,35} \quad (3.4)$$

Para as reações de Metanação e Shift foram adotadas as equações cinéticas efetivas ou pseudo-homogêneas, utilizadas por SINGH e SARAF (1979) na simulação de um reformador industrial apresentadas a seguir:

$$r_2 = k_2^0 \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \left(\frac{p_{H_2}^3 p_{CO}}{K_2 p_{H_2O}} - p_{CH_4} \right) P^{-0,5} \quad (3.5)$$

$$r_3 = k_3^0 \exp\left(-\frac{E_3}{RT}\right) \left(p_{CO} - \frac{p_{H_2} p_{CO_2}}{K_3 p_{H_2O}} \right) P^{-0,5} \quad (3.6)$$

em que r_j é a velocidade da reação j , k_j^0 e E_j são o fator pré-exponencial, constante a uma dada pressão, e a energia de ativação aparente, respectivamente. K_2 e K_3 são as constantes de equilíbrio, p_i é a pressão parcial do componente i , P é a pressão total do sistema e T é a temperatura absoluta.

Os valores dos parâmetros usados por TOTTRUP (1982) na Equação 3.4 e por SING e SARAF (1979) nas Equações 3.5 e 3.6 são listados na Tabela 3.7.

Tabela 3.7. Parâmetros das expressões cinéticas para pré-reforma de nafta

Parâmetro	Valor		
Fatores pré-exponenciais	k_1^0 (kmol/kg.bar ^{0,35} h)	k_2^0 (kmol/kg.bar ^{0,5} h)	k_3^0 (kmol/kg.bar ^{0,5} h)
Energias de Ativação (kJ/kmol)	137 E_1 38300	127 E_2 36750,88	3041,08 E_3 58150,13

SING e SARAF (1979) utilizaram os valores de k_2^0 e E_2 obtidos por AKERS e CAMP (1955) a partir de ensaios num reator de leito fixo empacotado com um catalisador industrial de níquel suportado em terras diatomáceas operando, à pressão de 1 bar e com temperaturas variando de 336 a 638°C. O valor de k_3^0 foi obtido por RUTHVEN (1969) a partir dos dados experimentais de uma planta piloto operando a pressão atmosférica, a aproximadamente 400°C, com um catalisador de oxido de ferro, enquanto que o valor de E_3 foi obtido de um trabalho prévio de SING e SARAF (1977), com um catalisador a base de óxido ferro.

Com a inclusão do termo $P^{-0,5}$ nas Equações 3.5 e 3.6, os valores dos fatores pré-exponenciais, k_2^0 e k_3^0 , podem ser obtidos para pressões diferentes a 1 bar.

As constantes de equilíbrio foram avaliadas pelas expressões dadas em HYMAN (1968 *apud* JORGE, 1998; JORGE, 2000);

$$K_2 = \text{EXP}\left(30,707 - \frac{27464}{T}\right) \quad (3.7)$$

$$K_3 = \text{EXP}\left(-4,330 + \frac{4578}{T}\right) \quad \text{para } T < 613,48^\circ\text{C} \quad (3.8)$$

3.6. Modelagem matemática do reator industrial de pré-reforma

Um dos poucos trabalhos encontrados sobre modelagem de pré-reforma foi o de CHRISTENSEN (1996). O autor formulou um modelo matemático pseudo-homogêneo unidimensional, que inclui as expressões cinéticas, a equação de conservação de momentum e as equações do fenômeno de desativação transiente do catalisador.

Para a modelagem do pré-reformador, em regime permanente, desenvolveu-se um modelo pseudo-homogêneo unidimensional, sem dispersão axial, o qual assume que o único mecanismo de transporte na direção axial é o escoamento e este é considerado do tipo *plug-flow*. O modelo não inclui a equação de conservação de momentum, já que o reator opera com perdas de carga inferiores a 0,6 bar, portanto desprezíveis.

As equações dos balanços molares e de energia para reatores de leito recheado foram expressas em função da massa de catalisador W . O balanço molar foi realizado sobre um elemento ΔW do reator. No caso do pré-reformador industrial adiabático de leito fixo considera-se que não existem gradientes radiais de concentração, temperatura ou de velocidade de reação. Desta forma, o balanço molar total sobre a espécie i em função da massa de catalisador e para somente uma reação (r_i) resulta na equação:

$$\begin{aligned} \text{Saída} - \text{Entrada} &= \text{Geração} \\ F_i(W + \Delta W) - F_i(W) &= r_i \Delta W \end{aligned} \quad (3.9)$$

Dividindo por ΔW e levando ao limite para $\Delta W \rightarrow 0$, chega-se na forma diferencial do balanço molar, em regime permanente, para o reator industrial:

$$\frac{dF_i}{dW} = r_i \quad (3.10)$$

Levando em conta as três reações que ocorrem no processo de pré-reforma a Equação 3.10 torna-se:

$$\frac{dF_i}{dW} = \sum_{j=1}^3 \gamma_{ji} r_j \quad (3.11)$$

sendo que γ_{ji} são os coeficientes estequiométricos do componente i na reação j , r_j é a velocidade da reação j em base da massa de catalisador.

O balanço de energia, em regime permanente, considerando n espécies químicas presentes na alimentação e na saída do reator adiabático resulta na Equação 3.12:

$$\sum_{i=1}^n [E_i F_i]_{\text{entrada}} - \sum_{i=1}^n [E_i F_i]_{\text{saída}} - \dot{W} = 0 \quad (3.12)$$

sendo F_i a vazão molar do componente i , expressa em moles de i por tempo e E_i a sua respectiva energia, expressa em joules por mol de i .

O termo trabalho pode ser separado em duas parcelas da seguinte forma:

$$\dot{W} = \dot{W}_{\text{escoamento}} + \dot{W}_{\text{eixo}} \quad (3.13)$$

O trabalho no eixo pode ser considerado nulo, assim o termo trabalho será igual ao trabalho de escoamento. O trabalho de escoamento é o trabalho necessário para adicionar ou remover todas as espécies químicas do sistema e pode-se escrever da seguinte forma:

$$\dot{W}_{\text{escoamento}} = \sum_{i=1}^n [F_i P V_i]_{\text{saída}} - \sum_{i=1}^n [F_i P V_i]_{\text{entrada}} \quad (3.14)$$

Desta forma, a equação 3.12 torna-se:

$$\sum_{i=1}^n [F_i (E_i + P V_i)]_{\text{entrada}} - \sum_{i=1}^n [F_i (E_i + P V_i)]_{\text{saída}} = 0 \quad (3.15)$$

sendo:

$$E_i = U_i + \frac{u_i^2}{2} + g z_i + \text{outras}$$

Geralmente, para reatores químicos, os termos de energia cinética, potencial e “outras” são desprezíveis quando comparadas com a energia interna (U_i), portanto,

$$E_i \cong U_i$$

Ainda,

$$H_i = U_i + P V_i$$

em que H_i a entalpia da espécie i

Portanto, a entalpia introduzida ou retirada do sistema ($F_i H_i$) está dada por:

$$F_i H_i = F_i (U_i + PV_i)$$

Logo, a Equação 3.15 torna-se:

$$\sum_{i=1}^n F_{i0} H_{i0} - \sum_{i=1}^n F_i H_i = 0 \quad (3.16)$$

Diferenciando a Equação 3.16 com relação à massa de catalisador, W:

$$-\sum \frac{dF_i}{dW} H_i - \sum F_i \frac{dH_i}{dW} = 0 \quad (3.17)$$

Do balanço molar para a espécie i e para somente uma reação (Equação 3.10), tem-se:

$$\frac{dF_i}{dW} = r_i = v_i (-r_j)$$

Ainda,

$$H_i = H_i^\circ(T_R) + \int_{T_R}^T C_{pi} dT \quad (3.18)$$

sendo que H_i é a entalpia da espécie i à temperatura T e $H_i^\circ(T_R)$ é a entalpia de formação da espécie i à temperatura de referencia T_R . Diferenciando a equação 3.18 em relação à massa de catalisador, W:

$$\frac{dH_i}{dW} = C_{pi} \frac{dT}{dW} \quad (3.19)$$

Desta forma, a Equação 3.17 fica:

$$-\sum_{i=1}^n v_i H_i (-r_j) - \sum_{i=1}^n F_i C_{pi} \frac{dT}{dW} = 0$$

Logo,

$$\frac{dT}{dW} = \frac{(-r_j) \cdot (-\Delta H_{Rx})}{\sum_{i=1}^n F_i C_{pi}} \quad (3.20)$$

Assim, o balanço de energia para três reações ocorrendo em paralelo com seis espécies químicas presentes está dado pela expressão:

$$\frac{dT}{dW} = \frac{\sum_{j=1}^3 (-r_j) \cdot (-\Delta H_{Rxj})}{\sum_{i=1}^6 F_i C_{pi}} \quad (3.21)$$

sendo que ΔH_{Rxj} é a entalpia da reação j , C_{pi} é a capacidade calorífica do componente i , F_i é a vazão molar da espécie i , T é a temperatura do sistema e W é a massa de catalisador.

As entalpias das reações são calculadas em função da temperatura na forma de expressões polinomiais dadas por ZIÓLKOWSKI e SZUSTEK (1991);

$$\Delta H_{Rxj} = B_{0j} + B_{1j}T + B_{2j}T^2 + B_{3j}T^3 + B_{4j}T^4 \quad (3.22)$$

Para avaliar as velocidades de reação, r_j , são utilizadas as expressões cinéticas apresentadas na seção 3.5, Equações 3.4 a 3.6.

As capacidades caloríficas de cada componente, C_{pi} , são avaliadas por expressões polinomiais em função da temperatura (REID *et al.*, 1988). Os valores de C_{pi} são atualizados de acordo com a evolução da simulação em função do perfil de temperatura e de concentração ao longo do reator.

O modelo está constituído por sete equações diferenciais ordinárias de primeira ordem, sendo seis equações resultantes dos balanços molares, Equações 3.23 a 3.28, e uma do balanço de energia, Equação 3.29. As equações do modelo são resolvidas pelo método numérico de integração de Runge-Kutta de quarta ordem, com passo de integração variado (KAHANER *et al.*, 1989). Para a resolução do sistema de equações é utilizada a condição inicial definida na entrada do reator em que a massa de catalisador é igual a zero ($W=0$), a temperatura na entrada do leito catalítico, que é igual a aproximadamente 470°C e composição da alimentação dada pelas vazões molares típicas dos seis componentes presentes

na alimentação do reator são: $F_{C_7H_{16}} = 13 \text{ kmol/h}$, $F_{H_2O} = 267 \text{ kmol/h}$, $F_{H_2} = 3,31$,
 $F_{CH_4} = F_{CO} = F_{CO_2} = 0$.

As equações diferenciais que compõem o modelo são:

$$\frac{dF_{C_7H_{16}}}{dW} = r_1 \quad (3.23)$$

$$\frac{dF_{CH_4}}{dW} = -r_2 \quad (3.24)$$

$$\frac{dF_{H_2O}}{dW} = 7 \cdot r_1 - r_2 + r_3 \quad (3.25)$$

$$\frac{dF_{CO}}{dW} = -7 \cdot r_1 + r_2 + r_3 \quad (3.26)$$

$$\frac{dF_{H_2}}{dW} = -15 \cdot r_1 + 3 \cdot r_2 - r_3 \quad (3.27)$$

$$\frac{dF_{CO_2}}{dW} = -r_3 \quad (3.28)$$

$$\frac{dT}{dW} = \frac{-r_1 \cdot (-\Delta H_{R1}) - r_2 \cdot (-\Delta H_{R2}) - r_3 \cdot (-\Delta H_{R3})}{\sum_{i=1}^6 F_i C_{pi}} \quad (3.29)$$

3.7. Análise de sensibilidade

A sensibilidade do modelo às variáveis operacionais do processo de pré-reforma pode ser avaliada mediante um planejamento fatorial, descrito a seguir. Para isto, foram realizadas oito simulações. Cada variável foi explorada em dois níveis ou valores diferentes. A vazão molar de metano e de hidrogênio na saída do reator são as respostas sobre as quais se avaliam os efeitos das variáveis manipuladas. Os valores obtidos para estas respostas são apresentados no Capítulo 4.

3.7.1. Planejamento de experimentos

O planejamento de experimentos¹ é uma série de ferramentas² em que são necessárias muitas mudanças propositalmente nos fatores ou variáveis que controlam o processo ou que determinam as características de um produto.

Dados são apropriadamente coletados e analisados por métodos estatísticos, os resultados são conclusões válidas e objetivas que levam ao alcance de uma meta de melhoria para o produto ou processo estudado.

O objetivo do planejamento experimental consiste em determinar quais fatores tem mais influência na resposta de um processo e quais os níveis desses fatores que levam a resposta para valores muito próximos do valor desejado, com mínima variabilidade e com mínimo efeito dos fatores incontroláveis sobre ela (Figura 3.5).

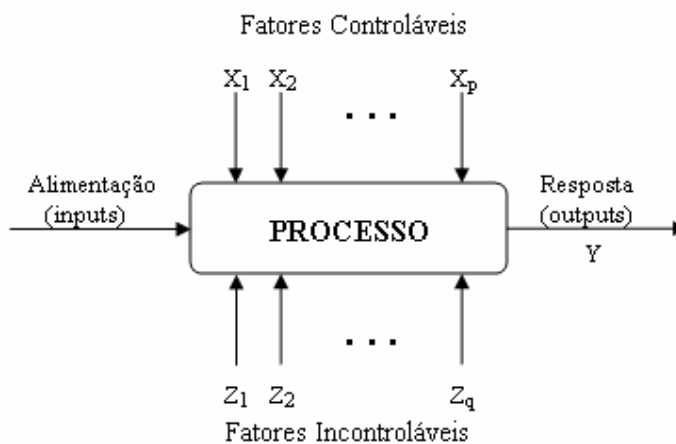


Figura 3.5. Planejamento de experimentos

Experimentos fatoriais

Os experimentos fatoriais envolvem vários fatores que são de interesse no processo. Em cada replicação desses experimentos todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores são investigadas.

¹ Os aspectos teóricos sobre planejamentos de experimentos aqui tratados foram extraídos de NETO *et al.* (1994).

² Ferramentas aqui, são processos estruturados, ou estratégias, para resolução de problemas e produção de conhecimento.

A seguir serão definidas as palavras-chave adotadas neste tipo de experimentos:

Fatores: são as variáveis cuja influência sobre a variável resposta está sendo estudada no experimento.

Níveis de um fator: os diferentes modos de presença do fator no estudo.

Rodada: uma combinação específica de níveis dos fatores envolvidos no estudo.

Resposta: o resultado de interesse no experimento que será registrado em cada ensaio

Estes experimentos são usados para estudar o efeito do conjunto de vários fatores sobre uma variável resposta de interesse. O procedimento consiste em fazer variar todos os fatores ao mesmo tempo. A razão para isso é que os fatores podem se influenciar mutuamente, e o valor (nível) ideal para um deles pode depender do nível dos outros fatores do sistema. Esse comportamento, que é chamado de interação entre os fatores, é um fenômeno que ocorre com muita frequência na natureza. Este procedimento leva a descoberta de interações significativas entre os fatores.

Quando se tem vários fatores e estes sendo estudados em muitos níveis, o número de experimentos a serem definidos para um fatorial completo pode ser enorme. Isso levou ao desenvolvimento dos fatoriais do tipo 2^k , em que k fatores são estudados em dois níveis. Esta classe de fatoriais são muito eficazes e utilizam o mínimo de recursos.

Nos fatoriais 2^k consideram-se dois níveis em cada um dos k fatores. Cada nível recebe, por conveniência, um código. Ao nível alto atribui-se o código “+” (positivo) e ao baixo o código “-” (negativo), quando não se pode especificar se um nível é alto ou baixo atribui-se os sinais como se desejar.

Para avaliar a sensibilidade do modelo às variáveis de interesse no processo de pré-reforma escolheu-se um fatorial 2^3 , onde são exploradas três variáveis em dois níveis. Estas variáveis são temperatura de entrada no reator, pressão e razão molar H_2O /átomo de C na alimentação; que correspondem a V_1 , V_2 e V_3 , respectivamente.

A partir das condições de operação, para o primeiro mês de campanha do pré-reformador industrial, foram definidas as faixas para estudo das variáveis do fatorial completo 2^3 . Neste primeiro mês o reator operou a uma temperatura de 463°C , uma pressão de 17,55 bar e uma razão molar H_2O /át.-C na alimentação de 3. Baseando-se nestes valores de

V_1 , V_2 e V_3 e para obtenção de maior sensibilidade da influência das variáveis operacionais, estas foram exploradas nas seguintes faixas:

- Temperatura: 423°C e 503°C
- Pressão: 13 bar e 22 bar
- Razão molar $H_2O/át.-C$: 1,5 e 4,5

Os ensaios para a exploração das influências das variáveis selecionadas, V_1 , V_2 e V_3 , seguiu o planejamento apresentado na Tabela 3.8.

Tabela 3.8. Plano de ensaios para estudo da influencia das condições de operação no processo de pré-reforma

Ensaio	V_1	V_2	V_3	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Razão molar (mol H_2O /mol át.C)
1	-	-	-	423	13	1,5
2	+	-	-	503	13	1,5
3	-	+	-	423	22	1,5
4	+	+	-	503	22	1,5
5	-	-	+	423	13	4,5
6	+	-	+	503	13	4,5
7	-	+	+	423	22	4,5
8	+	+	+	503	22	4,5

Para a execução do planejamento fatorial apresentado acima foi usado o software estatístico Minitab, versão 14. Este software se encontra disponível no site www.minitab.com.

Efeitos dos fatores e das interações

O efeito de um fator A, chamado de efeito principal, é definido como a mudança sofrida pela variável resposta quando passamos do nível baixo(-) de A para o nível alto (+) de A.

Matematicamente, o efeito principal de A é dado por:

$$A = \bar{y}_{A+} - \bar{y}_{A-}$$

Se o comportamento de um fator não é o mesmo para ambos os níveis de outro fator, isto é, o efeito de um fator depende do nível em que se encontra o outro fator, dizemos que há nesse sistema uma interação entre esses dois fatores. O efeito de uma interação como AB é a diferença média entre o efeito de A para o nível + de B e o nível – de B.

Quando a interação é muito importante, os efeitos principais dos fatores envolvidos tem pouco sentido prático. Deve-se estudar os dois fatores em conjunto.

Há também interações de ordem superior a 2, ou seja entre mais de dois fatores, como exemplo está a interação ABC. Essas interações são pouco freqüentes.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Introdução

Este capítulo apresenta os perfis de temperatura experimentais para a última campanha de operação do reator de pré-reforma catalítica de nafta da indústria Peróxidos do Brasil LTDA. Esta campanha utilizou o catalisador CRG-F, sendo que as condições de operação, tais como vazões de nafta e vapor, temperatura de entrada no reator e pressão total são apresentadas.

São mostrados os perfis de temperatura simulados, obtidos a partir do modelo em regime permanente proposto para o pré-reformador industrial, cujas curvas são comparadas com os perfis industriais.

A sensibilidade do modelo às variáveis operacionais também é avaliada mediante um planejamento fatorial de experimentos. As variáveis operacionais investigadas foram: temperatura de entrada no reator, pressão e razão molar na alimentação.

4.2. Resultados experimentais

As leituras das temperaturas no interior do leito catalítico são fornecidos por vinte e sete termopares inseridos axialmente e distribuídos de forma equidistante no leito catalítico, conforme explicado na Seção 3.2.

A Figura 4.1 mostra os perfis de temperatura para vários meses de operação ao longo da campanha do pré-reformador industrial. Estes perfis são compilados a partir das folhas de processo da Unidade Industrial para a campanha em estudo, que utilizou o catalisador CRG-F com 77% de NiO. A campanha considerada teve início no mês de maio de 1999 e terminou no mês de outubro de 2002, tendo uma duração total de 42 meses. Os perfis de temperatura para a campanha são mostrados na Figura 4.1. As condições de operação para os meses

considerados são mostradas na Tabela 4.1. Esta campanha operou com uma razão mássica na alimentação H_2O /nafta igual a 4, que corresponde a uma razão molar $\text{H}_2\text{O}/(\text{átomo-C})$ igual a 3, vazões médias típicas de nafta e vapor de 1100 kg/h e 4400 kg/h, respectivamente, intervalo de temperatura típica de 440-480°C e pressão total de 18 bar.

Tabela 4.1. Condições de operação para a campanha (05/99-10/02) do pré-reformador

Variáveis operacionais	Meses									
	1	5	8	14	19	22	27	32	40	42
Carga de nafta, (%)	87,5	102	95	93	87	87	92	99,5	62	50
Vazão de nafta, (kmol/h)	11,6	13,6	12,6	12,4	11,5	11,6	12,2	13,1	8,3	6,6
Vazão de vapor, (kmol/h)	246	291	269	261	249	244	261	277	175	141
T entrada no reator, (°C)	463	470	462	466	468	472	471	470	473	477
T saída do reator, (°C)	470	465	470	465	472	462	474	466	472	465
Pressão total, (bar)	17,5	18,5	17,9	18	17,8	17,5	18,3	19	16,7	16,1

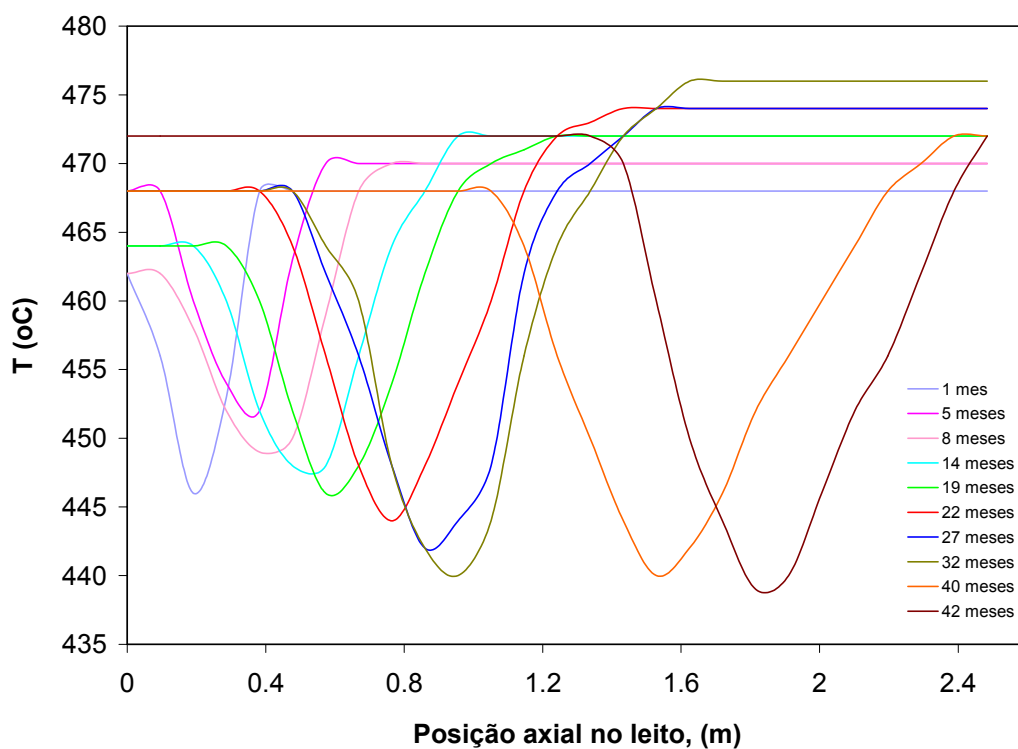


Figura 4.1. Perfis de temperatura para a campanha 05/99-10/02 do pré-reformador industrial

Na Figura 4.1 observa-se que os perfis de temperatura apresentam um decréscimo no valor da menor temperatura (ponto de mínimo) e ainda um deslocamento deste valor de mínimo na direção da saída do reator à medida que o tempo vai passando. Os perfis correspondentes a períodos próximos do final da campanha, registram a ocorrência de decréscimo da temperatura em regiões distantes da entrada do pré-reformador. Desta forma, o conjunto de curvas apresentado na Figura 4.1 ilustra o avanço da frente de reação no leito catalítico, tendo como causa a desativação progressiva do catalisador ao longo da campanha. A identificação da zona de reação é feita pela observação de uma região de baixas temperaturas no leito catalítico para um dado momento da campanha, como por exemplo, para a curva correspondente a 27 meses de campanha representada com a cor azul na qual o ponto de mínima temperatura ocorre para um valor de aproximadamente 443°C. A partir do início da zona de reação, o valor da temperatura no leito diminui gradualmente até atingir um ponto de mínimo. A redução ocorre devido à alta endotermicidade da reação de Reforma, cuja taxa de reação predomina em virtude das altas concentrações de nafta, embora as reações de Metanação e Shift também estejam ocorrendo com taxas menores. A partir do ponto de mínimo, a temperatura sobe devido ao aumento relativo das velocidades das reações de Metanação e Shift quando comparadas com a velocidade da reação de Reforma e que, por serem exotérmicas contribuem para o aumento da temperatura no leito.

Observando-se as curvas dos perfis axiais de temperatura apresentadas na Figura 4.1 para os diferentes meses da campanha, verifica-se que ocorre uma redução progressiva do valor de mínima temperatura observada. Sabe-se que à medida que o tempo passa, ocorre a desativação do leito. Acredita-se que durante o processo de desativação, a atividade do catalisador para a reação de Reforma seja menos afetada do que a atividade do catalisador para as reações de Shift e de Metanação. Esta hipótese explica a redução progressiva do valor de mínima temperatura observada no leito catalítico, uma vez que as reações de Shift e de Metanação que são exotérmicas, ao serem inibidas não contribuem para o restabelecimento local do nível de temperatura, enquanto que a reação de Reforma que é endotérmica continua predominando, contribuindo para uma redução ainda maior da temperatura no leito.

Industrialmente a campanha termina quando a frente de reação atinge regiões próximas à saída do reator. Pela observação da Figura 4.1, este ponto corresponde a uma massa de catalisador aproximadamente igual a 1340 kg, que corresponde a um comprimento de 2,4 metros, e esta localizado no final da região ativa.

Observando os perfis de temperatura em função do tempo mostrados na Figura 4.1, pode-se verificar que a fração de volume do leito na qual efetivamente ocorre reação química é cada vez maior, onde o fluido gasoso do sistema de reação tem que percorrer um maior volume do leito até sofrer conversão completa. Este comportamento é explicado pela desativação do leito catalítico, onde as partículas de catalisador sofrem desativação gradual pela formação de coque (ROSTRUP-NIELSEN, 1997; JORGE, 2000) ou pelo envenenamento com o enxofre residual contido na nafta após o tratamento de desulfurização (CHRISTENSEN, 1996). Como consequência da desativação, a distribuição do número de sítios ativos por massa de catalisador torna-se mais dispersa no leito, o que provoca uma abertura do perfil de temperatura.

4.3. Resultados da Modelagem

O modelo matemático do reator industrial de pré-reforma exposto no item 3.6 foi implementado na forma de um programa computacional em linguagem FORTRAN. O método numérico de integração usado para resolver o modelo composto por sete equações diferenciais ordinárias de primeira ordem, foi o método de Runge-Kutta de quarta ordem com passo de integração variado, empregando-se a condição inicial definida na entrada do reator onde o comprimento do leito é igual a zero (ou a massa de catalisador é igual a zero), temperatura na entrada do leito catalítico e composição da alimentação, que foi especificada na seção 3.6. O modelo foi testado frente aos dados operacionais do pré-reformador industrial.

Para a simulação dos perfis de temperatura do reator, foram escolhidos cinco períodos da campanha do catalisador CRG-F com intervalo aproximado de 8 a 13 meses. Os períodos escolhidos foram para os meses: 1, 8, 19, 27 e 40, ao longo da campanha.

O perfil de temperatura obtido pela simulação juntamente com o seu respectivo perfil de temperatura industrial, para os diferentes meses de operação, são apresentados nas Figuras 4.2 a 4.6. Observa-se na Figura 4.2 que os resultados obtidos pela simulação representam a tendência do perfil de temperatura industrial. Ainda para os meses 8 e 19, Figuras 4.3 e 4.4, a tendência das curvas simuladas apresenta-se adequada se comparada com os perfis de temperatura industriais. No entanto, para os meses mais distantes do início da campanha, sendo estes os meses 19, 27 e 40 (Figuras 4.4 a 4.6), o primeiro segmento das curvas dos

perfis de temperatura industriais não é representado pelo modelo. Neste segmento a temperatura permanece constante até uma determinada posição axial no leito, que varia de acordo ao mês de operação. Por exemplo, para o mês 19 este segmento de temperatura constante termina na posição $Z=0,2$ metros, enquanto que para o mês 27 termina em $Z=0,4$ metros. A ocorrência desta região logo no início do leito para os meses após partida da campanha 05/99-10/02 deve-se à desativação progressiva do catalisador.

Na Figura 4.2, verifica-se pela comparação da temperatura na saída do reator medida e calculada, que o modelo dá uma boa previsão para a saída do pré-reformador. O valor da temperatura medida é 470°C e o valor da temperatura calculada é igual a $469,4^{\circ}\text{C}$, estes valores mostram que a estimativa realizada pelo modelo é precisa. Verifica-se também que o valor da menor temperatura obtida pela simulação, $444,2^{\circ}\text{C}$, é muito próxima ao valor industrial, 445°C . Isto significa que o modelo também fornece uma estimativa precisa para esta temperatura. Para os meses 8, 19, 27 e 40, o modelo também faz uma boa previsão para a temperatura de saída, como se observa nas Figuras 4.3-4.6.

As Figuras 4.2 a 4.6 mostram o desempenho do reator industrial frente aos dados simulados e os dados industriais. Observa-se que o modelo desenvolvido representa a tendência dos dados industriais e fornece uma boa estimativa para a temperatura na saída do pré-reformador, a pesar do modelo não estar ajustado. Isto se deve ao fato de que na saída o reator opera em condições próximas às de equilíbrio (como será verificado na seção 4.3.1, Tabela 4.3) e no ponto de equilíbrio não são de interesse os parâmetros cinéticos. Assim, um ajuste das expressões cinéticas das reações de Reforma, Metanação e Shift não seria necessário para os fins do presente trabalho.

Para se atingir uma boa representação dos perfis de temperatura ao longo de todo o leito catalítico do reator, para todos os meses da campanha, seria necessário considerar as equações do fenômeno de desativação do leito catalítico.

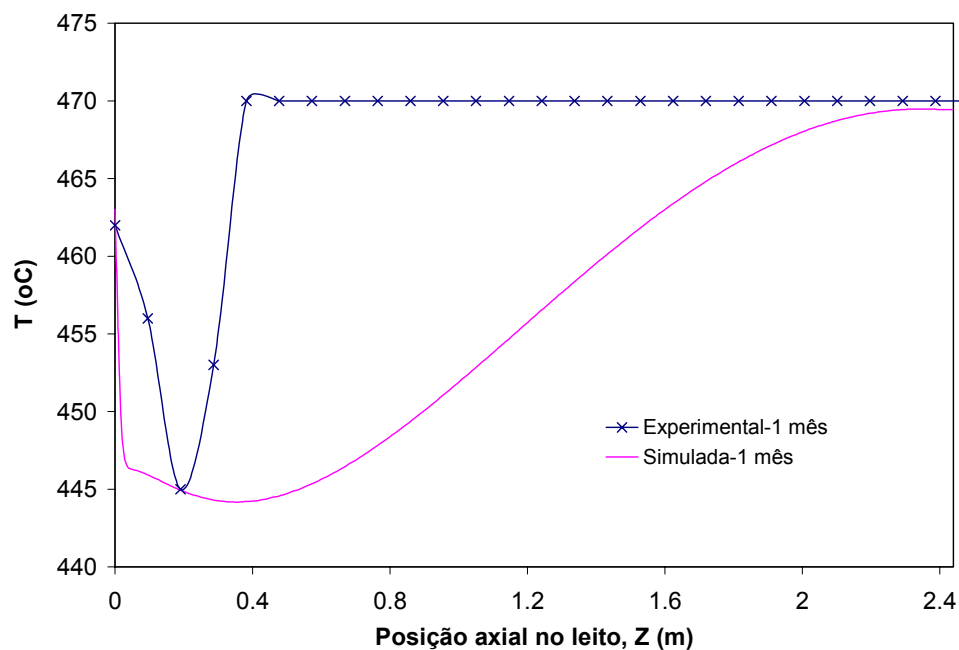


Figura 4.2. Perfil de temperatura simulado e industrial no pré-reformador adiabático para o 1º mês de operação. Condições de operação descritas na Tabela 4.1

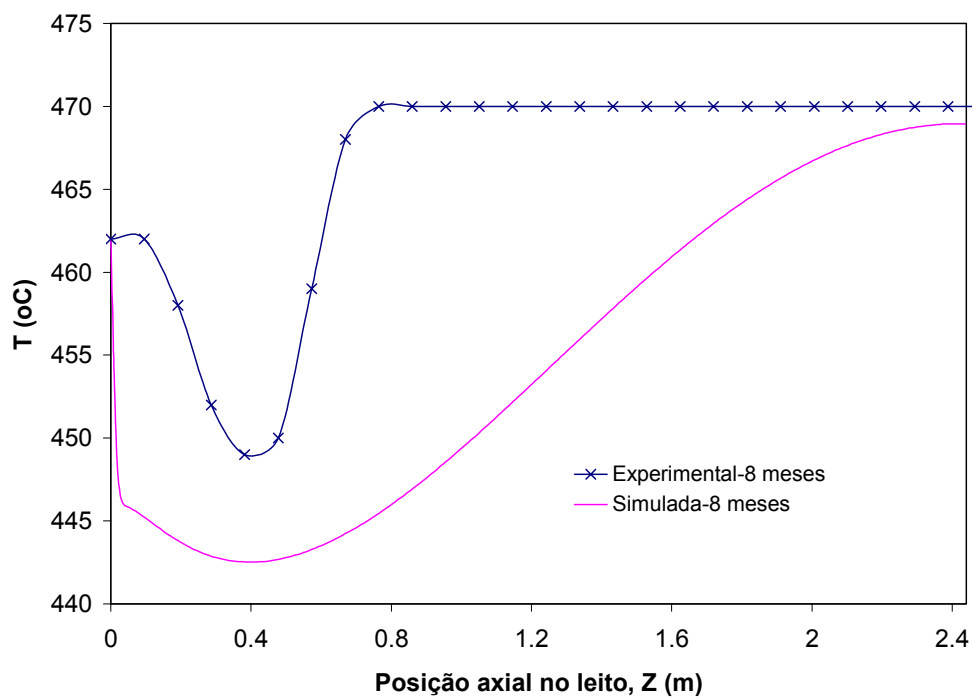


Figura 4.3. Perfil de temperatura simulado e industrial no pré-reformador adiabático para o 8º mês de operação.

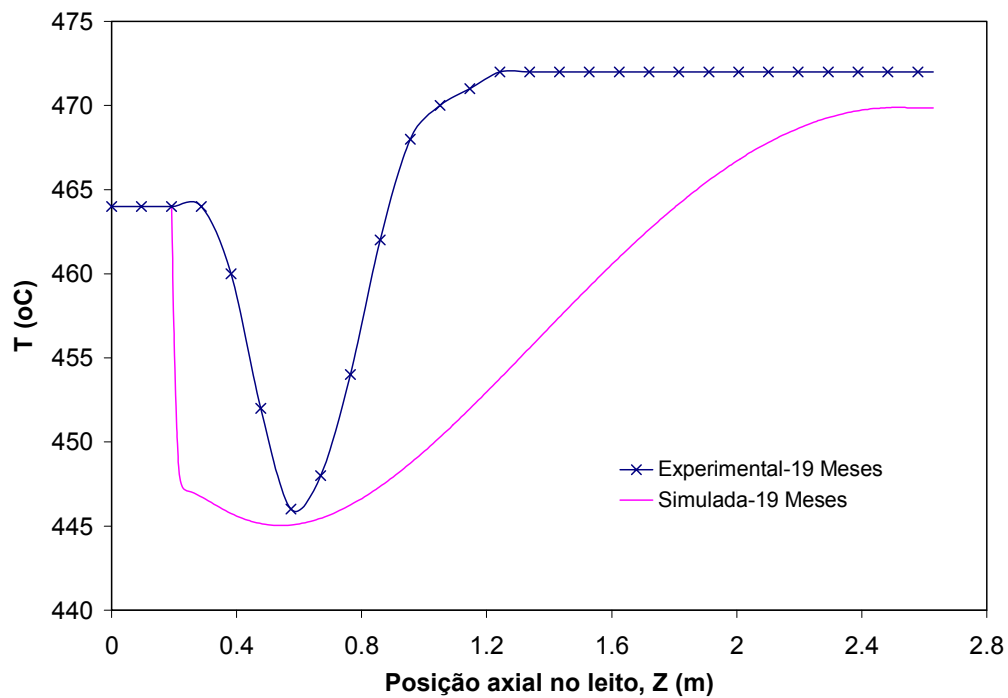


Figura 4.4. Perfil de temperatura simulado e industrial no pré-reformador adiabático para o 19º mês de operação.

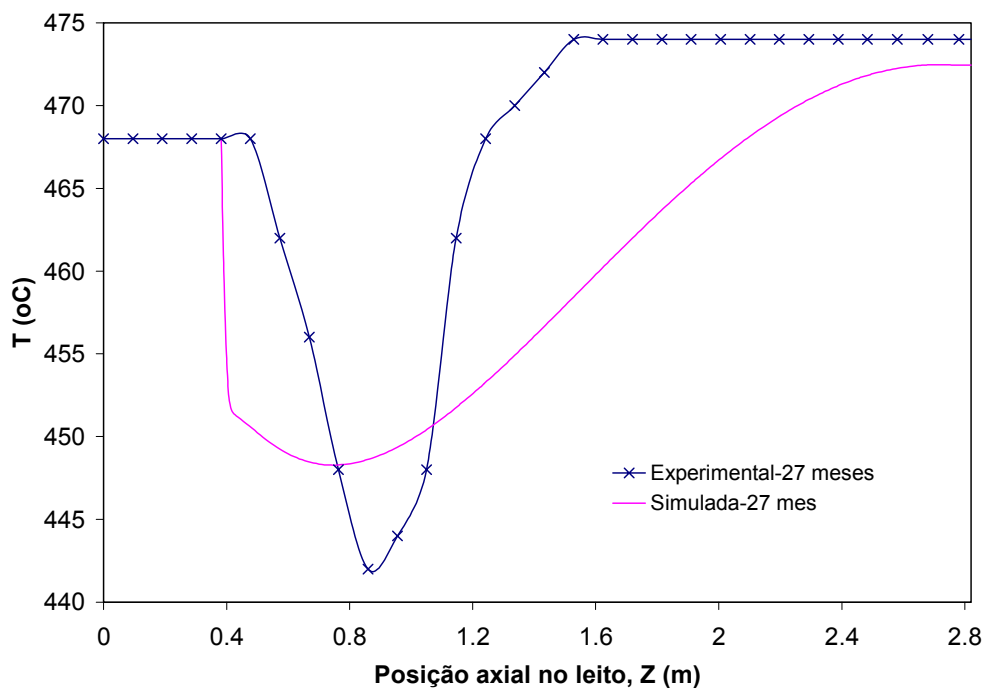


Figura 4.5. Perfil de temperatura simulado e industrial no pré-reformador adiabático para 27º mês de operação

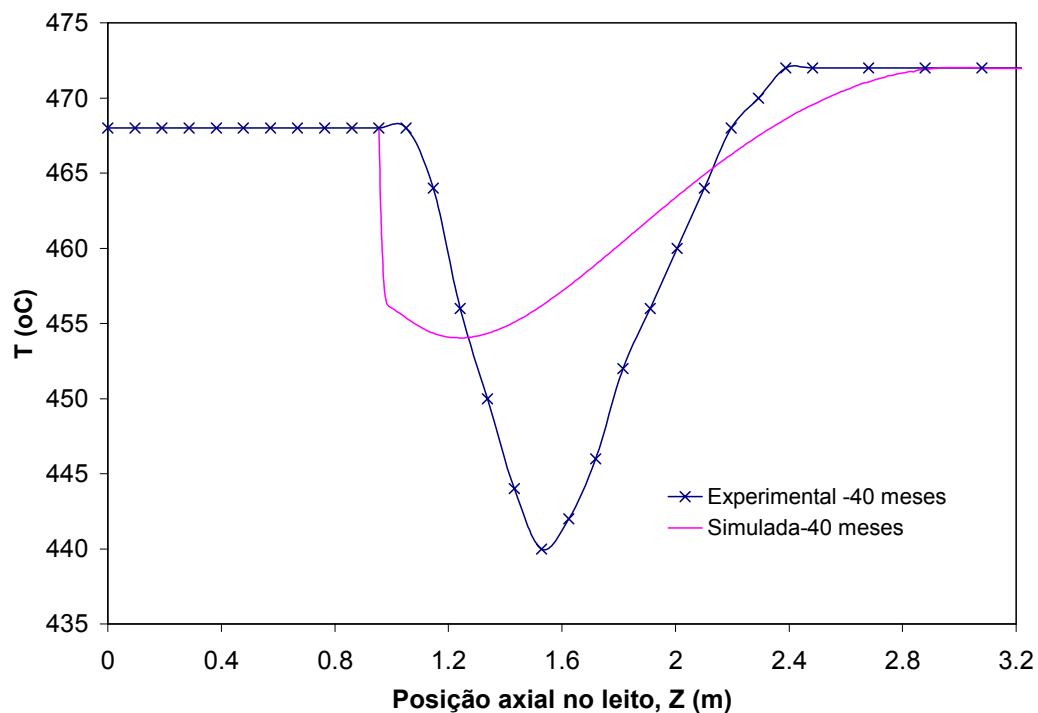


Figura 4.6. Perfil de temperatura simulado e industrial no pré-reformador adiabático para 40^o mês de operação

4.3.1. Resultados da simulação para a composição do produto do pré-reformador

Na Tabela 4.2 apresenta-se uma comparação entre a composição do efluente do pré-reformador industrial para o primeiro mês da campanha 05/99-10/02 e a composição do produto obtida pela simulação. Observando os resultados da tabela pode-se conferir tanto a partir dos resultados industriais quanto pelos resultados da simulação que o heptano alimentado no reator foi totalmente consumido pela reação de Reforma. Os resultados simulados mais próximos aos experimentais foram os obtidos para o heptano, metano e vapor, mostrando um baixo desvio. Já as vazões de CO, H₂ e CO₂, apresentam um desvio maior.

As vazões molares de equilíbrio para os seis componentes presentes na corrente gasosa efluente do processo foram calculadas na Tabela 4.3 e comparadas com as vazões molares medidas na saída do pré-reformador industrial.

Tabela 4.2. Composição do efluente do reator industrial e simulado

Componente		Vazões molares (kmol/h)		%
i		Medida	Calculada	Desvio
1	C_7H_{16}	0	0	0
2	CH_4	62,16	68,68	9,49
3	CO_2	25,59	21,65	15,39
4	CO	0,56	2,21	100,43
5	H_2	21,54	18,91	12,21
6	H_2O	213,20	219,43	2,92

Na Tabela 4.3 observa-se que as vazões molares medidas dos seis componentes presentes na saída do pré-reformador são bem próximas às vazões molares de equilíbrio. Portanto, pode-se assumir que na saída o reator opera em condições próximas às de equilíbrio.

Tabela 4.3. Composição de saída do gás de processo

Componente		Vazões molares (kmol/h)	
i		Medida	Equilíbrio, a $T=470^\circ C$
1	C_7H_{16}	0	0
2	CH_4	62,16	65,22
3	CO_2	25,59	24,13
4	CO	0,56	0,78
5	H_2	21,54	20,96
6	H_2O	213,20	213,44

Os perfis das vazões molares calculados para o pré-reformador industrial são apresentados na Figura 4.7. Neste gráfico observa-se que o heptano é completamente convertido no pré-reformador. O monóxido de carbono produzido pela reação de Reforma foi quase completamente consumido nas reações de Metanação e Shift. No primeiro segmento da curva de vazão molar de monóxido, que vai até aproximadamente 0,7 metros, a velocidade de produção do monóxido de carbono é maior do que a velocidade de consumo, no entanto depois deste ponto ocorre o contrário.

A produção de metano aumenta rapidamente logo na entrada do reator, além disso, esta é a espécie que atinge os maiores valores das vazões molares obtidas ao longo do reator. Portanto, o efluente do pré-reformador será um gás rico em metano.

A reação Shift tem como finalidade aumentar o rendimento de hidrogênio no processo global de reforma, além de converter o monóxido presente no gás efluente do processo de

pré-reforma em dióxido de carbono, por ser este último menos propenso à coqueificação. O progressivo aumento das vazões molares de hidrogênio e dióxido de carbono ao longo do reator, Figura 4.7, mostra o avanço da reação Shift ao interior do pré-reformador.

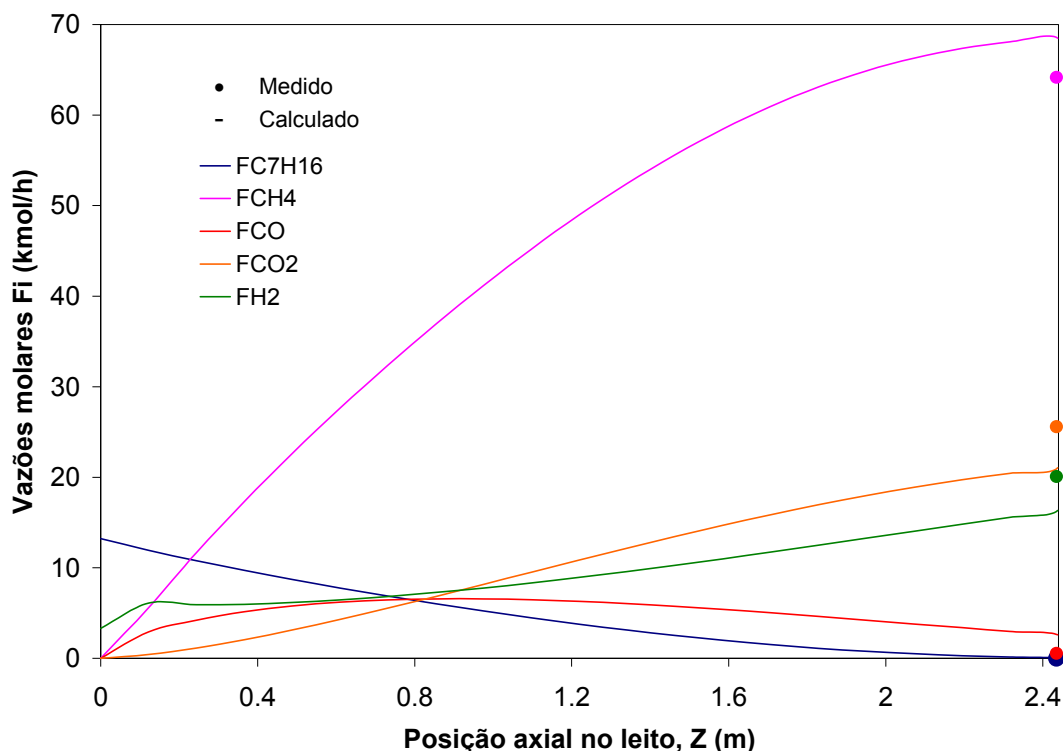


Figura 4.7. Perfis das vazões molares no pré-reformador industrial para o 1º mês de operação

4.3.2. Análise da influência das variáveis operacionais sobre a produção de metano

Para determinar a influência das condições de operação sobre a vazão molar de metano no produto, foram estudadas as seguintes variáveis: temperatura de entrada no reator, pressão total e razão molar vapor-átomo de C. As alterações nas variáveis manipuladas foram realizadas em torno dos valores fornecidos pelos dados de processo para o primeiro mês de operação da campanha do pré-reformador, já apresentados na Tabela 4.1.

Para estudar a influência das variáveis de interesse no processo foi feito um planejamento fatorial 2^3 , três fatores a dois níveis. Os níveis das variáveis manipuladas no

fatorial são apresentados na Tabela 4.4. Estes níveis correspondem aos limites operacionais do reator.

Tabela 4.4. Níveis das variáveis manipuladas

Fatores ou variáveis	Nível baixo -	Nível alto +
Temperatura	423	503
Pressão	13	22
Razão molar (H ₂ O/átomo-C)	1,5	4,5

A vazão molar de metano na saída do reator, F_{CH_4} , é a resposta sobre a qual se avalia os efeitos das variáveis manipuladas, já que este componente é considerado como o produto principal do processo de pré-reforma. Portanto, rendimentos altos nesta variável de resposta são alvo desta análise fatorial.

Para o fatorial completo são obtidas oito rodadas ou combinações diferentes dos três fatores principais, já mencionados. Os resultados das vazões molares de metano no produto, para estas combinações são mostrados na Tabela 4.5. Estas vazões foram obtidas mediante simulações nas respectivas condições operacionais especificadas para cada ensaio.

Tabela 4.5. Resultados obtidos para as vazões molares dos componentes do produto

Ensaio	T	P	R.M	T	P	R.M	Vazões molares (kmol/h)				
				(°C)	(bar)		F_{CH_4}	F_{CO_2}	F_{CO}	F_{H_2}	F_{H_2O}
1	-	-	-	423	13	1,5	41,42	10,75	2,11	6,12	97,77
2	+	-	-	503	13	1,5	56,66	18,54	1,88	16,40	82,72
3	-	+	-	423	22	1,5	49,23	13,39	1,53	6,49	93,06
4	+	+	-	503	22	1,5	59,99	19,59	1,08	15,75	81,13
5	-	-	+	423	13	4,5	19,18	3,75	3,42	5,98	353,22
6	+	-	+	503	13	4,5	31,96	11,27	3,54	18,91	338,07
7	-	+	+	423	22	4,5	23,20	4,85	3,05	5,20	351,39
8	+	+	+	503	22	4,5	38,94	13,48	2,72	18,11	334,47

O primeiro passo na análise dos dados é determinar, para a resposta, quais são os efeitos importantes, isto é, quais são os fatores ou variáveis e interações que exercem uma influência significativa do ponto de vista estatístico sobre a vazão molar de metano na saída do reator. Essa análise é feita por meio dos gráficos Pareto e Normal dos efeitos para a vazão

molar de metano. Estes gráficos são apresentados nas Figuras 4.8 e 4.9, os quais são fornecidos pelo software Minitab.

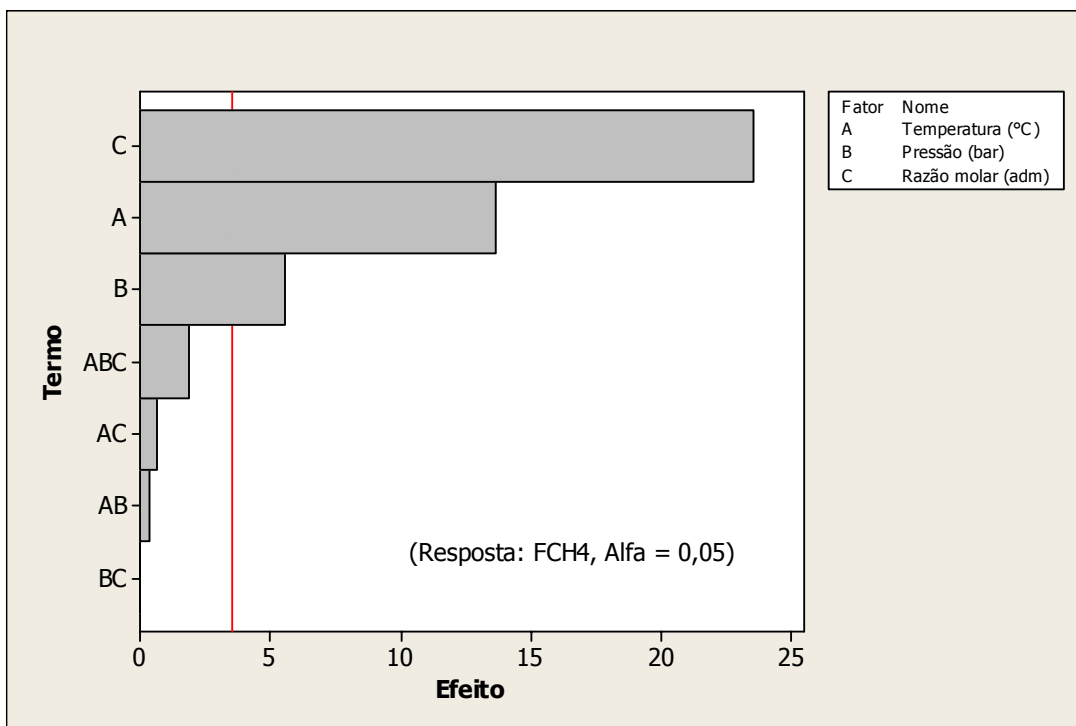


Figura 4.8. Gráfico Pareto dos efeitos para a vazão molar de metano

Na Figura 4.8 observa-se que os fatores temperatura (A), pressão (B) e a razão molar na alimentação (C) são significantes ao nível de 5% ($\alpha=0.05$), isto implica em intervalos de confiança de 95% para as médias das vazões molares de metano para cada fator. Neste gráfico os fatores influentes ou importantes para a vazão molar de metano encontram-se à direita da linha em vermelho. A interação tripla temperatura - pressão - razão molar de H₂O/át.C na alimentação (ABC) não aparece como um efeito importante sobre a produção de metano. As interações duplas temperatura-pressão (AC), temperatura-razão molar de H₂O/át.C na alimentação (AC) e pressão-relação molar de H₂O/át.C na alimentação (BC) não apresentaram significância na vazão molar de metano gerada. Portanto, os efeitos da temperatura, pressão e razão molar de H₂O/át.C na alimentação são independentes entre si, ou seja não interagem mutuamente. Desta forma, os efeitos dos fatores A, B e C podem ser interpretados separadamente.

O gráfico Pareto também fornece informação sobre o grau de influência dos fatores principais A, B e C sobre a produção de metano. Assim, pode-se observar que o fator que tem um maior efeito sobre a resposta de interesse é a razão molar na alimentação, seguida pela temperatura. A pressão aparece como o fator menos influente.

Para confirmar os resultados obtidos com o gráfico Pareto precisa-se observar o gráfico Normal dos efeitos, Figura 4.9. Este gráfico revela novamente que apenas os fatores principais A, B e C são influentes para a vazão de metano no produto do pré-reformador. Neste gráfico os pontos em vermelho correspondem aos efeitos que apresentam importância para a resposta, enquanto que, os pontos em preto representam os efeitos não significativos para a vazão molar de metano.

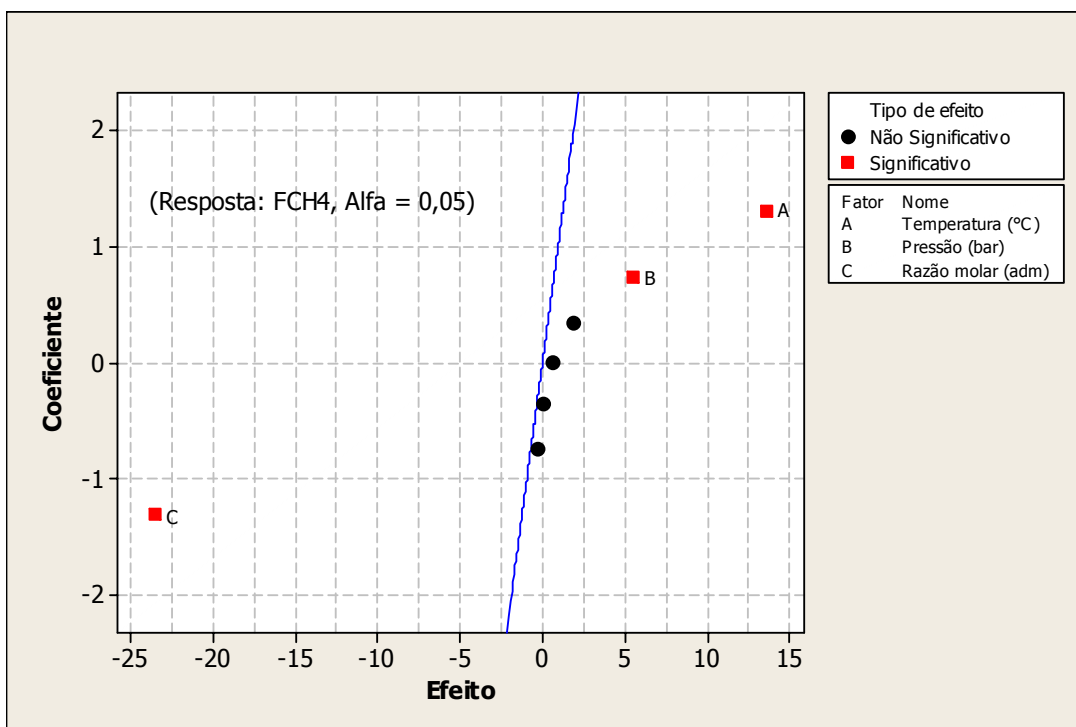


Figura 4.9. Gráfico Normal de probabilidade dos efeitos padronizados para o metano

O gráfico Normal também mostra a tendência com que varia a resposta em função dos efeitos significantes A, B e C. Os efeitos localizados à esquerda da linha em azul (negativos) variam de forma inversamente proporcional com a resposta, isto significa que para um aumento na razão molar da alimentação será obtido um decréscimo na vazão molar de metano

no produto do reator. De forma contrária, um incremento no valor dos efeitos localizados à direita, portanto positivos, provocará um incremento no valor da resposta.

Para analisar o efeito da temperatura, pressão e razão molar na alimentação sobre a vazão molar de metano foi utilizado o gráfico de efeitos principais fornecido pelo Minitab, Figura 4.10. Neste gráfico observa-se que o efeito da temperatura sobre a vazão molar de metano no produto do reator corresponde a um aumento de 13,63 kmol/h (40%) quando se passa de 423°C a 503°C, independente da pressão e da relação molar de $H_2O/\text{át.C}$ na alimentação. Com a mesma tendência, o efeito da pressão sobre a vazão de metano corresponde a um aumento de 5,54 kmol/h (11%) quando se passa de 13 bar para 22 bar independente dos fatores A e C. Ao passo que um aumento na razão molar de $H_2O/\text{át.C}$ na alimentação de 1,5 para 4,5 provoca uma redução de 23,51 kmol/h (46%), independentemente dos outros dois fatores. Assim, o aumento as razão molar $H_2O/\text{át.C}$ na alimentação contribui para um decréscimo na produção de metano. Verifica-se portanto que, a diminuição deste valor constitui em vantagem para o processo de pré-reforma por proporcionar maiores conversões de metano. No que se refere à temperatura e à pressão, um aumento no valor destas variáveis, principalmente na temperatura, favorece a produção de metano.

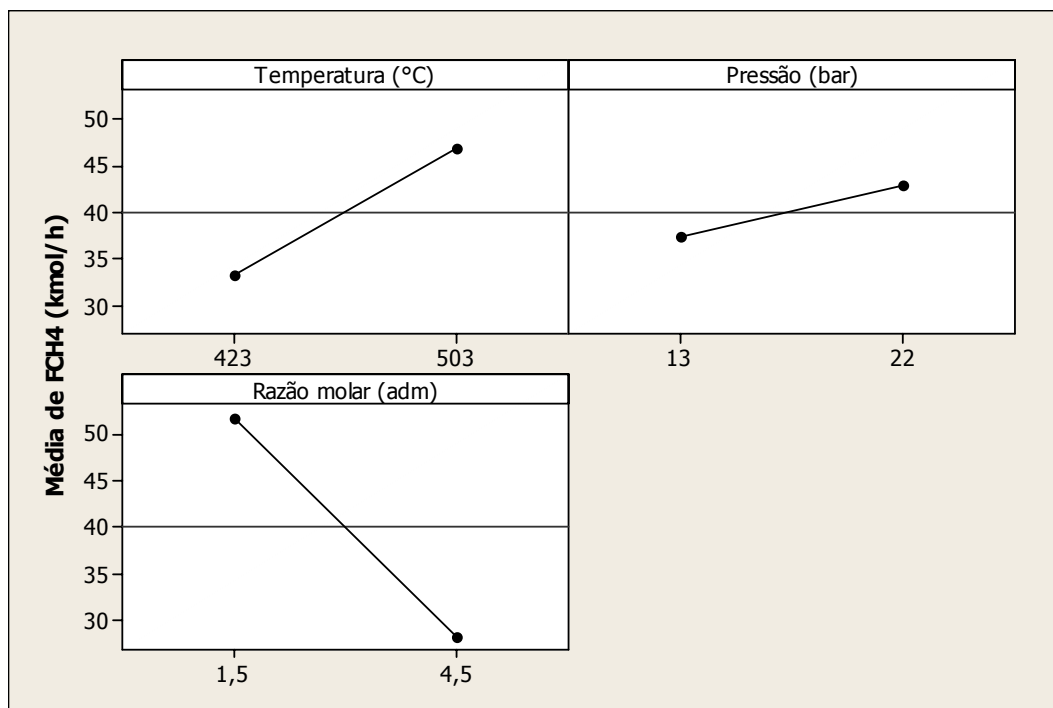


Figura 4.10. Efeitos principais para a vazão molar de metano

A temperatura e a razão molar aparecem como os fatores que maior influencia exercem sobre a produção de metano, resulta interessante observar como a vazão molar de metano no produto varia em função destas duas variáveis. Para isto, é usado o gráfico de contorno apresentado na Figura 4.11. Neste gráfico pode-se observar que a vazão molar de metano no produto do pré-reformador aumenta conforme a razão molar na alimentação diminui e a temperatura aumenta.

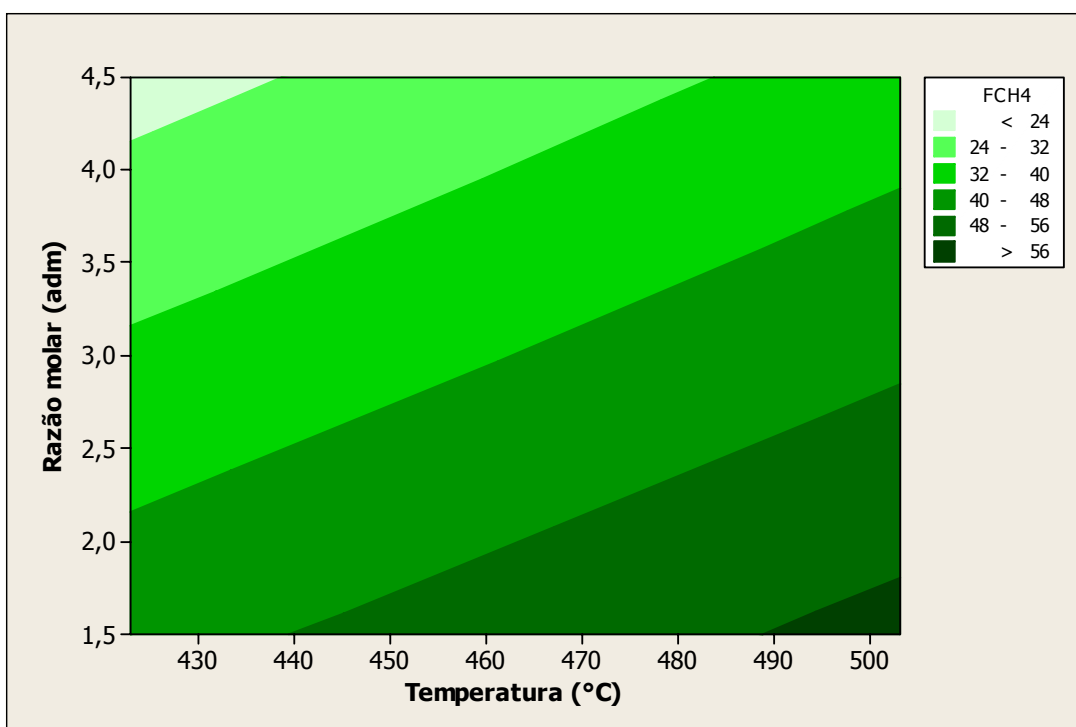


Figura 4.11. Produção de metano em função da razão molar e da temperatura

Com os resultados obtidos por meio do planejamento fatorial pode-se concluir que para obter uma maior produção de metano no processo de pré-reforma seria desejável manter as variáveis operacionais nos níveis apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6. Níveis das variáveis manipuladas que maximizam a produção de metano

Fatores ou variáveis	Nível
Temperatura (°C)	503
Pressão (bar)	22
Razão molar (H ₂ O/átomo-C)	1,5

É importante anotar que estes valores foram obtidos como melhores para maximizar a produção de metano dentro da faixa experimental definida para esta análise. Nestas condições o perfil de temperatura obtido é apresentado na Figura 4.12.

Industrialmente, níveis baixos da razão molar de $H_2O/\dot{a}t.C$ na alimentação podem não permitir a operação do processo em virtude da desativação do catalisador. Portanto, para o emprego de razões molares menores torna-se necessário verificar a taxa de desativação do catalisador usado no pré-reformador industrial.

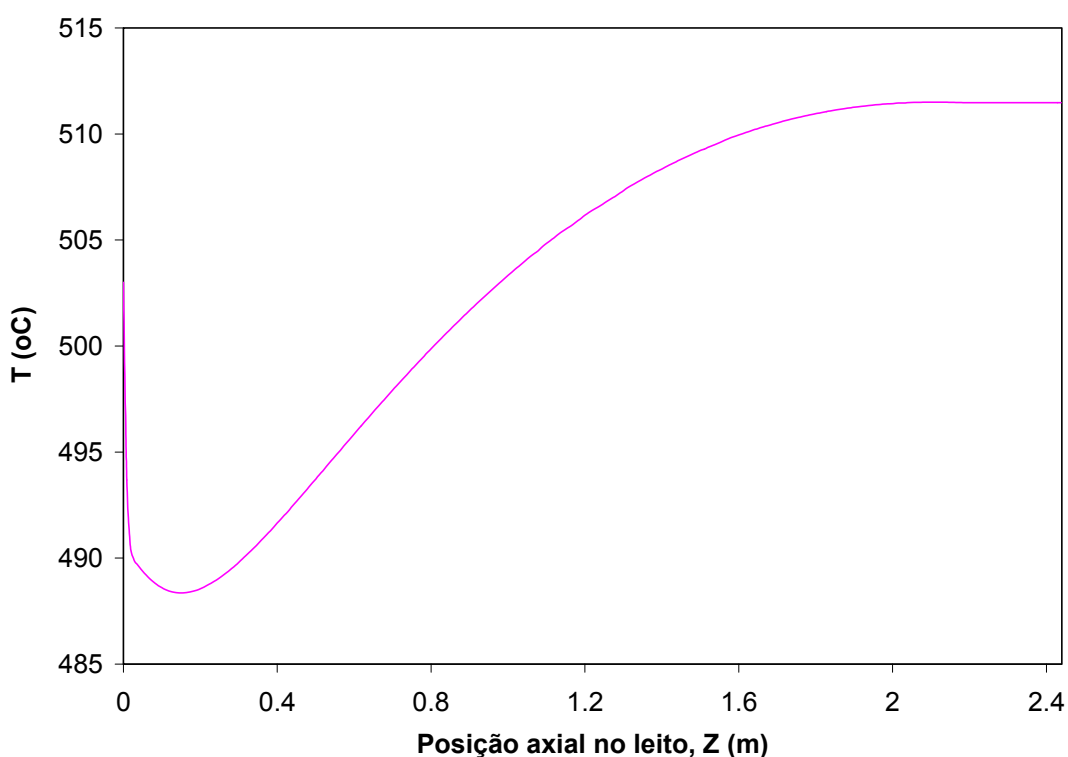


Figura 4.12. Perfil de temperatura axial simulado para as condições que maximizam a produção de metano

Observando-se o perfil de temperatura apresentado na Figura 4.12, verifica-se que a temperatura de saída do reator, $511^{\circ}C$, é muito próxima do valor da temperatura na alimentação, $503^{\circ}C$. Avalia-se que a diferença entre as temperaturas representa apenas 1,6% do valor da temperatura na entrada do reator.

Na Figura 4.13 são apresentados os perfis axiais das vazões molares das espécies produzidas no pré-reformador calculados nas condições operacionais que maximizam a produção de metano.

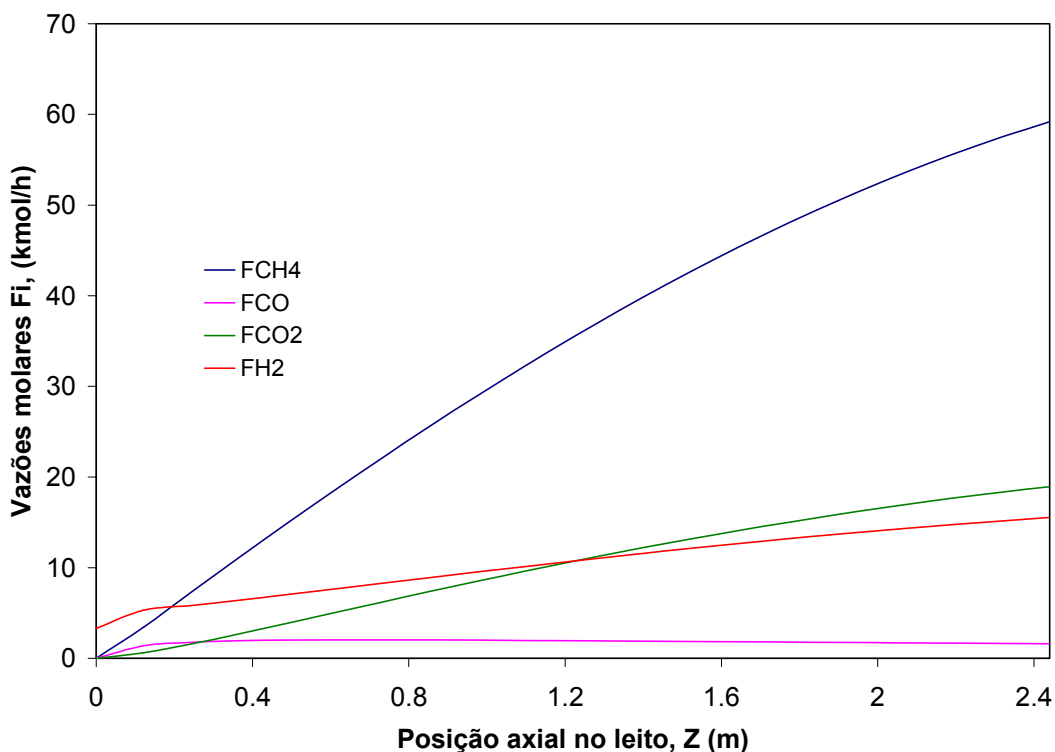


Figura 4.13. Perfis das vazões molares calculadas para as condições que maximizam a produção de metano

Os perfis das vazões molares de metano, hidrogênio, monóxido e dióxido de carbono apresentados na Figura 4.13 apresentam a mesma tendência dos perfis calculados na Figura 4.7.

4.3.3. Análise da influência das variáveis operacionais sobre a produção de hidrogênio

A análise de sensibilidade é feita para a produção de hidrogênio em função das variáveis operacionais, já que este é o produto de interesse principal no processo de reforma catalítica de nafta da Peróxidos do Brasil. Além deste objetivo, do ponto de vista do processo a presença de uma fração de hidrogênio na corrente de metano gerada a ser alimentada ao

reformador de metano, exerce importância fundamental por manter a atmosfera redutora do meio reagente, inibindo as reações de formação de coque no leito catalítico. Portanto é interessante estudar a influência das variáveis operacionais sobre a vazão molar de hidrogênio no produto gerado. Para esta análise foi realizado um planejamento fatorial completo 2^3 , onde são estudadas as mesmas variáveis e níveis já apresentados na Tabela 4.4. Os dados de vazão molar final de hidrogênio resultantes são apresentados na Tabela 4.5.

Para determinar os efeitos importantes que influenciam significativamente a produção de hidrogênio procede-se à análise do gráfico Normal mostrado na Figura 4.14.

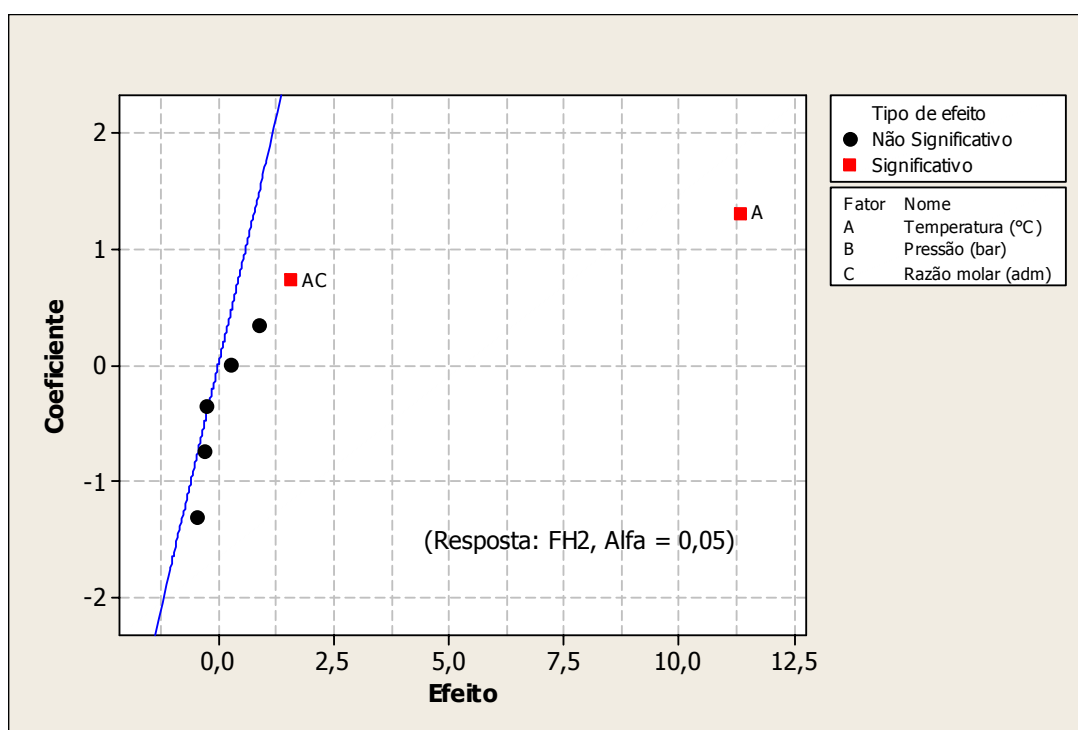


Figura 4.14. Gráfico Normal para a vazão molar de hidrogênio no produto

No gráfico Normal pode-se observar que os efeitos A e AC (pontos em vermelho), que correspondem à temperatura e à interação entre a temperatura e a razão molar na alimentação respectivamente, apresentam influência significativa sobre a vazão molar de hidrogênio gerado.

O efeito da temperatura (A) não pode ser interpretado isoladamente. É preciso que esta variável seja analisada junto com a razão molar na alimentação, para obter conclusões

relevantes nesta análise. Para interpretar a interação AC utiliza-se o gráfico das interações mostrado na Figura 4.15.

Na Figura 4.15 verifica-se que o efeito da razão molar varia com o nível de temperatura. Observa-se que para uma temperatura de 423°C, o efeito da razão molar na alimentação sobre a produção de hidrogênio é de diminuição, ou seja, promove uma redução na produção. Em média a redução observada foi de 1,22 kmol/h (12%), quando a razão molar entre os reagentes passa de 1,5 a 4,5. No entanto, para uma temperatura de 503°C a vazão molar de hidrogênio no produto aumenta em média 2,45 kmol/h (17%), quando se passa de uma razão molar de 1,5 para uma de 4,5. Assim, o aumento na razão molar na alimentação contribui no aumento da produção de hidrogênio, sendo que industrialmente, altas razões molares vapor/át.C na alimentação altas favorecem a não formação de carbono no leito catalítico do pré-reformador.

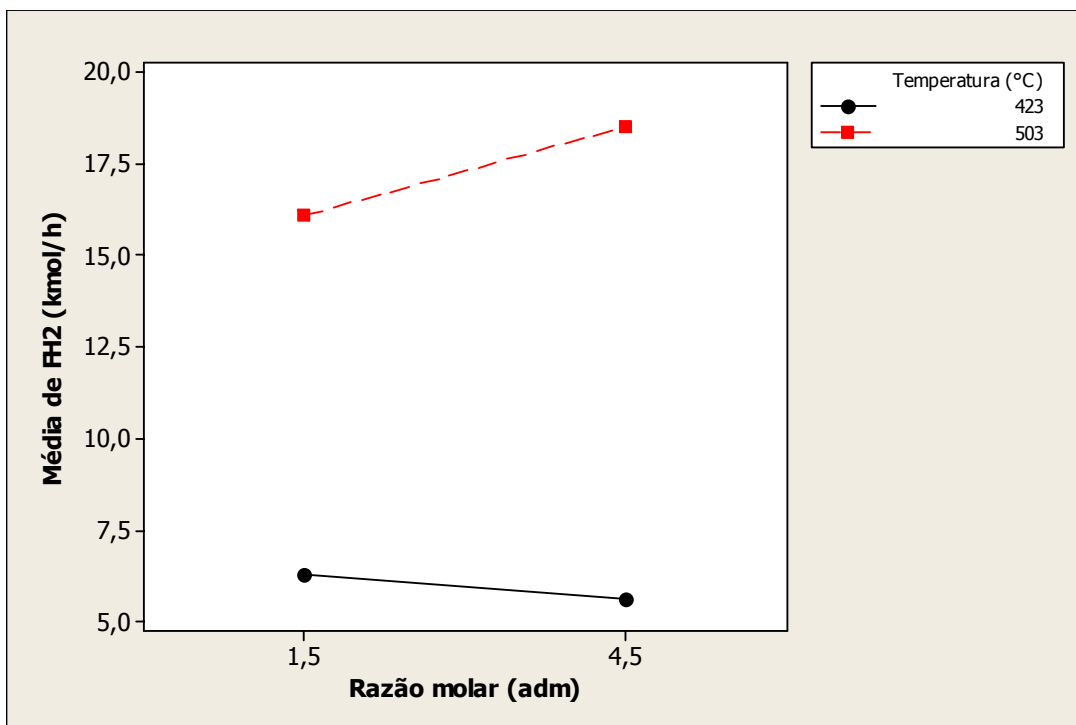


Figura 4.15. Gráfico das interações para a vazão molar de hidrogênio no produto

Nesta análise, a temperatura e a razão molar aparecem como fatores importantes na produção de hidrogênio. Portanto, é interessante observar como a vazão molar de hidrogênio no produto varia em função destas duas variáveis. Para isto, é usado o gráfico apresentado na

Figura 4.16. Este gráfico mostra que a produção de hidrogênio aumenta na direção em que a temperatura e razão molar entre os reagentes aumentam.

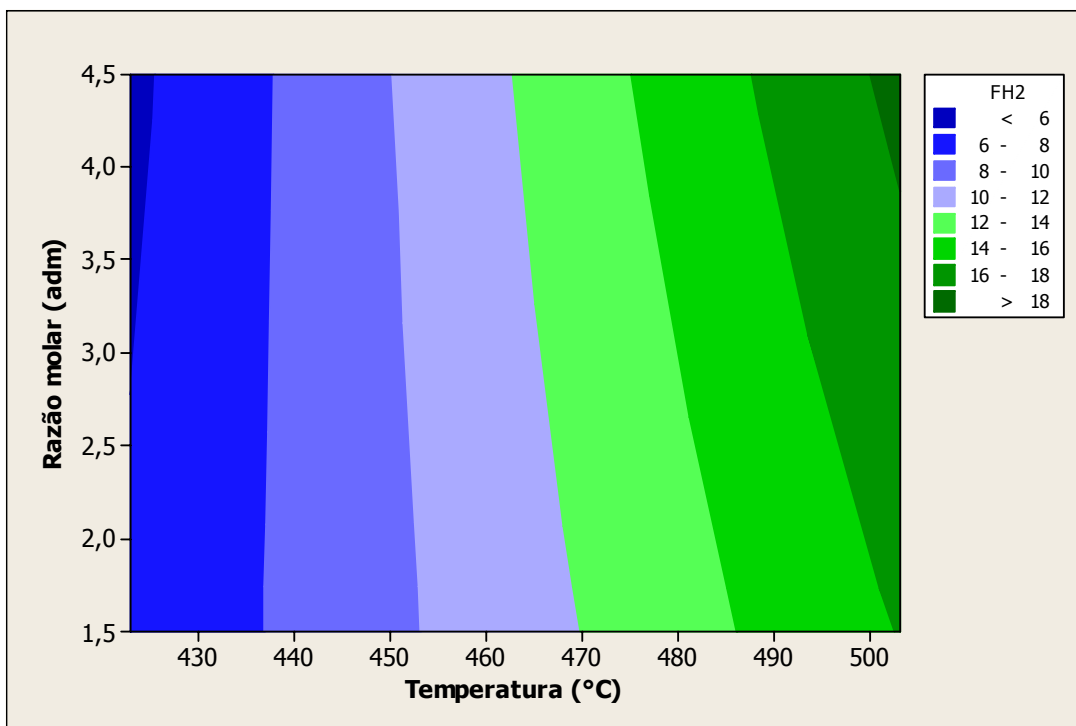


Figura 4.16. Produção de hidrogênio em função da razão molar e da temperatura

Com estes resultados pode-se concluir que para aumentar a produção de hidrogênio dentro dos níveis de temperatura, pressão e razão molar estudados seria recomendável ajustar as condições operacionais do pré-reformador nos níveis apresentados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7. Níveis das variáveis manipuladas para obter alta produção de hidrogênio

Fatores ou variáveis	Nível
Temperatura (°C)	503
Pressão (bar)	13
Razão molar (H ₂ O/átomo-C)	4,5

A produção de hidrogênio não depende da pressão de operação, portanto pode-se selecionar a menor pressão por questões de segurança e economia. O perfil de temperatura obtido pela simulação, considerando-se o nível das variáveis apresentado na Tabela 4.7, é mostrado na Figura 4.17.

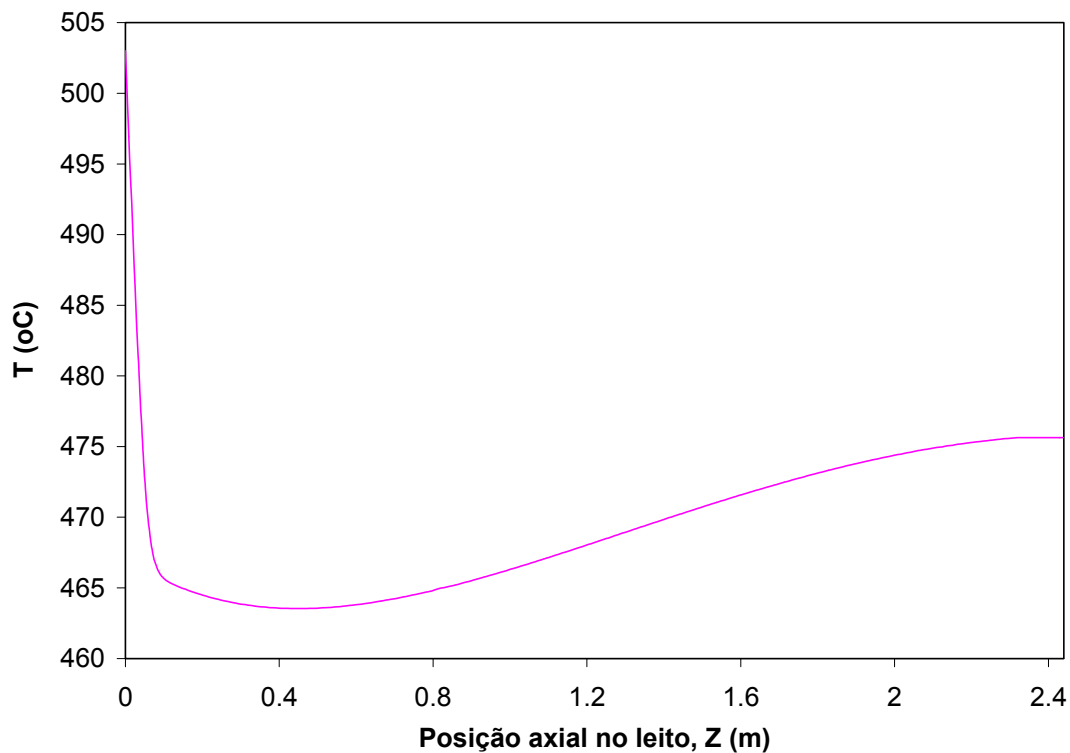


Figura 4.17. Perfil de temperatura axial simulado para as condições operacionais que maximizam a produção de hidrogênio

Na Figura 4.17, observa-se que a temperatura dos produtos, é aproximadamente igual a 487°C, que é menor do que o valor da temperatura na alimentação, 503°C. Neste caso, o processo global de pré-reforma nas condições operacionais que maximizam a produção de hidrogênio é endotérmico.

Na Figura 4.18 são apresentados os perfis das vazões molares de metano, hidrogênio, monóxido e dióxido de carbono calculados ao longo do reator, nas condições operacionais que maximizam a produção de hidrogênio. As vazões molares de metano e dióxido de carbono aumentam linearmente ao longo do pré-reformador. O perfil da vazão molar de hidrogênio apresenta uma tendência linear somente a partir de $Z=0,4$ metros.

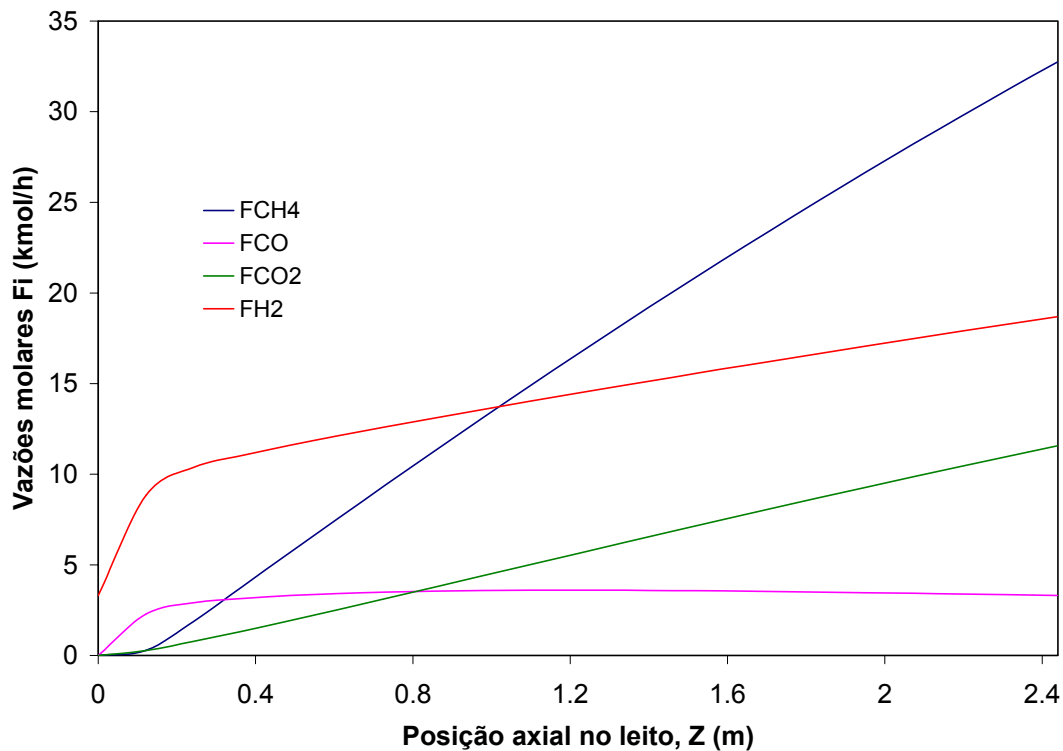


Figura 4.18. Perfis das vazões molares calculadas para as condições que maximizam a produção de hidrogênio

4.3.4. Análise conjunta da influência das variáveis operacionais sobre a produção de metano e hidrogênio

Os efeitos da razão molar entre os reagentes sobre as duas respostas estudadas são discordantes. Quando uma razão molar na alimentação de 1,5 é empregada, obtém-se uma alta produção de metano mas uma baixa produção de hidrogênio. Já com uma razão molar de 4,5 ocorre o contrário. Porém, para obter alta produção de metano e hidrogênio pode-se manter o reator operando numa temperatura de 503°C.

A produção de hidrogênio é insensível à pressão e a produção de metano é pouco sensível a esta variável, assim pode escolher-se a menor pressão para operar o reator.

Considerando que baixas razões molares H_2O /átomo de carbono na alimentação não são recomendadas para operar reatores de reforma, em virtude da formação de carbono, seria desejável operar o pré-reformador com a menor razão molar na alimentação possível.

4.3.5. Análise da influência das variáveis operacionais sobre a seletividade

Para realizar a análise sobre a seletividade da reação foram usados os resultados do planejamento experimental apresentado na Tabela 4.5. Neste caso a resposta de interesse é a seletividade da reação. Sendo que o produto principal do processo de pré-reforma é o metano, a seletividade é definida como a razão entre o CH₄ produzido e a soma das vazões molares de CO e CO₂ na corrente de saída do reator em função das variáveis manipuladas (equação 4.1). Estas variáveis são: temperatura de entrada no reator, pressão de operação do reator e relação molar de vapor/átomo-C na alimentação. Os resultados obtidos para esta resposta são apresentados na Tabela 4.8.

$$\text{Seletividade} = \frac{F_D}{F_U} = \frac{F_{\text{CH}_4}}{F_{\text{CO}} + F_{\text{CO}_2}} \quad (4.1)$$

em que F_D é a vazão molar de saída do produto desejado e F_U é a vazão molar de saída do produto indesejado. A seletividade foi avaliada em relação ao monóxido e dióxido de carbono, pois tanto o CO como o CO₂ consomem carbono da nafta para serem formados, competindo com a formação do metano.

Tabela 4.8. Seletividade em função das variáveis manipuladas

Ensaio	T (°C)	P (bar)	R.M	Seletividade
1	423	13	1,5	3,22
2	503	13	1,5	2,77
3	423	22	1,5	3,30
4	503	22	1,5	2,90
5	423	13	4,5	2,67
6	503	13	4,5	2,16
7	423	22	4,5	2,94
8	503	22	4,5	2,40

A maior seletividade de metano foi obtida no ensaio 3, isto é a uma temperatura de 423°C, uma pressão de 22 bar e uma razão molar entre os reagentes de 1,5. Assim, níveis baixos na temperatura e na razão molar na alimentação e níveis altos na pressão favorecem a seletividade de metano.

5. CONCLUSÕES

O conjunto de perfis de temperatura industriais apresentou um avanço gradual no leito catalítico em função do tempo, tendo como causa a progressiva desativação do leito catalítico ao longo da campanha.

A modelagem pseudo-homogênea unidimensional mostrou-se adequada para representar a tendência dos perfis de temperatura do pré-reformador, assim como as composições do produto gerado nas diferentes condições operacionais.

As boas previsões do modelo para a temperatura e as composições na saída do reator, a pesar do modelo não estar ajustado, devem-se ao fato de que na saída o pré-reformador opera em condições próximas às de equilíbrio.

Mediante a análise paramétrica realizada verificou-se que a temperatura, a pressão e razão molar entre os reagentes são variáveis que exercem influência significativa sobre a produção de metano, não existindo efeitos acoplados entre estas variáveis.

O aumento da variável razão molar $H_2O/at.-C$ na alimentação contribui com um decréscimo na produção de metano. Ao passo que um aumento na temperatura resulta no aumento do metano gerado. Portanto, a operação do processo de reforma em níveis de razão molar baixos e temperaturas altas é vantajosa para o processo de pré-reforma dentro da faixa explorada para estes parâmetros.

Na análise de sensibilidade, a temperatura e a razão molar aparecem como fatores importantes na produção de hidrogênio. Um aumento na temperatura e na razão molar na alimentação contribui para o aumento da produção de hidrogênio, além de evitar a formação de coque.

Ao se analisar os resultados conjuntos da análise paramétrica, observou-se que os efeitos da razão molar entre os reagentes sobre a produção de metano e a produção de hidrogênio são opostos. Se usa-se uma razão molar na alimentação de 1,5 obtém-se uma alta produção de metano mas uma baixa produção de hidrogênio e com uma razão molar de 4,5 ocorre o contrário. Porém, para obter alta produção de metano e hidrogênio pode-se manter o reator operando numa temperatura de 503°C e uma pressão de 14,04 bar, alterando apenas a razão molar de alimentação.

Pôde-se concluir que tanto a partir dos resultados de processo quanto pelos resultados da simulação que o heptano alimentado no reator é totalmente consumido pela reação de Reforma, conforme já sugerido como hipótese inicial.

Observando-se as vazões molares das seis espécies químicas presentes na corrente gasosa gerada mediante simulação, pôde-se verificar que as variáveis que apresentaram o menor desvio frente aos dados de processo foram a vazões molares de heptano, metano, hidrogênio e vapor.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AITINI, A. M. Processes to enhance refinery-hydrogen production, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 21, n. 4, p. 267-271, 1995.
- AKERS, W. W.; CAMP, D. P. Kinetics of the methane-steam reaction, **AIChE Journal**, v.1, p. 471-475, 1955.
- AVCI, A. K.; TRIMM, D. L. ; ONSAN, I. Heterogeneous reactor modeling for simulation of catalytic oxidation and steam reforming of methane, **Chemical Engineering Science**, v.56, p. 641-649, 2001.
- AVCI, A. K.; TRIMM, D. L. ; ONSAN, I. Quantitative investigation of catalytic natural gas conversion for hydrogen fuel cell applications, **Chemical Engineering Journal**, v. 90, p.77-87, 2002.
- AYABE, S.; OMOTO, H.; UTAKA, T.; KIKUCHI, R.; SASAKI, K.; TERAOKA, Y.; EGUCHI, K. Catalytic autothermal reforming of methane and propane over supported metal catalysts, **Applied Catalysis A: General**, v. 241, p. 261-269, 2003.
- BALTHASAR, W.; HAMBLETON, D. J. Industrial scale production of hydrogen from natural gas, naphtha and coal, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 5, p.21-33, 1980.
- BHATTA, K. S. M.; DIXON, G. M. Catalytic steam reforming of n-butane at high pressure, **Journal of Chemical Trans. Faraday Soc.**, v. 63, p. 2217-2224, 1967.
- CHRISTENSEN, T. S. Adiabatic pre-reforming of hydrocarbons an important step in syngas production, **Applied Catalysis A: General**, v. 138, p. 285-309, 1996.

- FERREIRA, R. M. Q.; MARQUES, M. M.; BABO, M. F.; RODRIGUES, A. E. Modeling of the methane steam reforming reactor with large-pore catalysts, **Chemical Engineering Science**, v. 47, n. 9-11, p. 2909-2914, 1992.
- FROMENT, G. F.; BISCHOFF, K. B. **Chemical reactor analysis and design**, Wiley, 2nd edition, 1990.
- FURIMSKY, E. Selection of catalysts and reactors for hydroprocessing, **Applied Catalysis A: General**, v. 171, p. 177-206, 1998.
- GIORDANO, R. C. **Modelagem e otimização da reforma a vapor de gás natural**, Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1991.
- GROOTE, A. M. de; FROMENT, G. F. Simulation of the catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas, **Applied Catalysis A: General**, v. 138, p. 245-264, 1996.
- HYMAN, M. H. Simulate methane reformer reactions, **Hydrocarbon Processing**, v. 47, n. 7, p.131-137, 1968.
- JAMAL, Y.; WYSZYNSKI, M.L. On board generation of hydrogen rich gaseous fuels-a review, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 19, p. 557-572, 1994.
- JORGE, L. M. M. **Estudo experimental e modelagem matemática do reator catalítico de leito fixo: transferência de calor em sistemas sem e com reação de reforma de metano**, Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1998.
- JORGE, R. M. M. **Estudo experimental e modelagem do processo de reforma de metano em reator catalítico de leito fixo**, Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.
- KAHANER, D.; MOLER, C.; NASH, S. **Numerical methods and software**, Prentice-Hall, 1989.

- MING, Q.; HEALEY, T.; ALLEN, L.; IRVING, P. Steam reforming of hydrocarbon fuels, **Catalysis Today**, v. 77, p. 51–64, 2002.
- MURRAY, A. P.; SNYDER, T. S. Steam-methane reformer kinetic computer model with heat transfer and geometry options, **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.**, v. 24, p. 286-294, 1985.
- NETO, B. B.; SCARMINO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos**, Editora da UNICAMP, 1994.
- PACHECO, M.; SIRA, J.; KOPASZ, J. Reaction kinetics and reactor modeling for fuel processing of liquid hydrocarbons to produce hydrogen: isooctane reforming, **Applied Catalysis A: General**, p. 1-15, 2003.
- PENA, M.; GOMEZ, J. P.; FIERRO, J. L. G. New catalytic routes for syngas and hydrogen production, **Applied Catalysis A: General**, v. 144, n. 10, p. 7-57, 1996.
- PRAHARSO; ADESINA, A. A.; TRIMM, D. L.; CANT, N. W. Kinetic study of iso-octane steam reforming over a nickel-based catalyst, **Chemical Engineering Journal**, p. 1-6, 2003.
- REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. **The properties of gases and liquids**, 4th edition. Mc.Graw-Hill Inc., 1988.
- REN, X. H.; BERTMER, M.; STAPF, S.; DEMCO, D.E.; BLÜMICH, B.; KERN, C.; JESS, A. Deactivation and regeneration of a naphtha reforming catalyst, **Applied Catalysis A: General**, v. 228, p. 39-52, 2002.
- ROSEN, M. A. Thermodynamic investigation of hydrogen production by steam methane reforming, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 16, p. 207-217, 1991.
- ROSTRUP-NIELSEN, J. R. Hydrogen via steam reforming of naphtha, **CEP**, p. 87-92, 1977.
- ROSTRUP-NIELSEN, J. R. Industrial relevance of coking, **Catalysis Today**, n. 37, p.225-232, 1997.

- ROSTRUP-NIELSEN, J. R. Production of synthesis gas, **Catalysis Today**, v. 18, p. 305-324, 1993.
- ROSTRUP-NIELSEN, J. R.; ROSTRUP-NIELSEN, T. Large-scale hydrogen production, **Cattech**, v. 6, n. 4, p. 150-159, 2002.
- RUTHVEN, D. M. The activity of commercial water gas shift catalysts, **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 47, p. 327-331, 1969.
- SCHNELL, C. R. Reaction mechanism of steam reforming, **Journal of the Chemical Society**, v. B, n. 1, p.158-163, 1970.
- SINGH, C.P.P.; SARAF, D.N. Simulation of side fired steam-hydrocarbon reformers, **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.**, v. 18, n. 1, p. 1-7, 1979.
- SMITH, J. M.; RAMACHANDRAN, P. A.; BHATTACHARYA, A. Naphtha reforming kinetics – methane selectivity, **Chemical Engineering Science**, v. 38, n. 6, p. 865-870, 1983.
- TOTTRUP, P. B. Evaluation of intrinsic steam reforming kinetic parameters from rate measurements on full particle size, **Applied Catalysis**, v. 4, p. 377-389, 1982.
- XU, J.; FROMENT, G. F. Methane steam reforming, methanation and water-gas shift : I. Intrinsic kinetics, **AIChE Journal**, v.35, n.1, p. 88-96, 1989.
- ZIÓLKOWSKI, D.; SZUSTEK, S. Mathematical simulation of the performance of a single tube of a commercial reactor for methane steam catalytic conversion: comparison of one- and two-dimensional pseudo-homogeneous models. **Chemical Engineering Process**, v.30, p. 3-10, 1991.